

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUY NHƠN

Nguyễn Thị Lan

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU (C, N, S)-TiO₂ TỪ QUẶNG
ILMENITE BÌNH ĐỊNH ỨNG DỤNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI NUÔI TÔM**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

BÌNH ĐỊNH - NĂM 2020

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUY NHƠN

Nguyễn Thị Lan

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU (C, N, S)-TiO₂ TỪ QUẶNG
ILMENITE BÌNH ĐỊNH ỨNG DỤNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI NUÔI TÔM**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số : 9 44 01 19

Phản biện 1: GS.TS. TRẦN THÁI HÒA

Phản biện 2: GS.TS. DƯƠNG TUẤN QUANG

Phản biện 3: PGS.TS. LÊ TỰ HẢI

Hướng dẫn khoa học:

1.PGS.TS. NGUYỄN PHI HÙNG

2.TS. LÊ THỊ THANH THÚY

BÌNH ĐỊNH – NĂM 2020

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các kết quả và số liệu nghiên cứu được trình bày trong luận án hoàn toàn trung thực. Việc tham khảo và trích dẫn các nguồn tài liệu đều đúng quy định.

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Lan

TẬP THỂ HƯỚNG DẪN

PGS.TS. Nguyễn Phi Hùng

TS. Lê Thị Thanh Thúy

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến PGS.TS. Nguyễn Phi Hùng và TS. Lê Thị Thanh Thúy đã hướng dẫn và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập, thực nghiệm nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Dự án TEAM (mã số ZEIN2016PR431) được hợp tác bởi Trường Đại học KU Leuven, Vương Quốc Bỉ và Trường Đại học Quy Nhơn đã tạo điều kiện cho tôi được nghiên cứu và học tập trao đổi giữa hai nước trong suốt khóa học.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban giám hiệu, Ban chủ nhiệm Khoa Khoa học Tự nhiên của Trường Đại học Quy Nhơn đã tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi được thực hiện và hoàn thành kế hoạch nghiên cứu.

Tôi trân trọng cảm ơn GS. Nguyễn Minh Thọ, GS.TS. Đinh Quang Khiếu, PGS.TS. Võ Viễn, PGS.TS. Nguyễn Thị Diệu Cẩm, TS. Trần Thị Thu Phương, TS. Hoàng Đức An, Th.S Võ Hoàng Anh đã đóng góp cho tôi những ý kiến quý báu trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu hoàn thiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn quý thầy cô giáo, quý anh chị em và các bạn đồng nghiệp đang công tác tại Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn đã tạo điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình học tập và làm thực nghiệm nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn tất cả những người thân trong gia đình, đặc biệt là chồng và các con của tôi đã nhiệt tình động viên, ủng hộ và tận tình giúp đỡ tôi về mọi mặt trong suốt thời gian học tập và hoàn thành luận án này.

Bình Định, ngày tháng năm 2020

Tác giả

Nguyễn Thị Lan

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN

LỜI CẢM ƠN

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT

DANH MỤC CÁC BẢNG

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN	4
1.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ KHOÁNG QUẶNG CHỨA TITANIUM VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ TiO ₂ TỪ TINH QUẶNG ILMENITE	4
1.1.1. Quặng titanium.....	4
1.1.2. Một số phương pháp điều chế TiO ₂ từ tinh quặng Ilmenite.....	9
1.2. GIỚI THIỆU VẬT LIỆU TiO ₂ VÀ TiO ₂ BIẾN TÍNH	13
1.2.1. Vật liệu TiO ₂	13
1.2.2. Vật liệu TiO ₂ biến tính	24
1.3. NƯỚC THẢI NUÔI TÔM VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ	34
1.3.1. Thành phần và đặc điểm của nước thải nuôi tôm	34
1.3.3. Phương pháp xử lý nước thải nuôi tôm.....	38
Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	40
2.1. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ	40
2.1.1. Hóa chất.....	40
2.1.2. Dụng cụ.....	41
2.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG	41
2.2.1. Điều chế TiO ₂ từ Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sulfuric acid	41
2.2.2. Tổng hợp vật liệu TiO ₂ pha tạp C, N, S	42
2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRUNG VẬT LIỆU	44
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).....	44
2.3.2. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)	45

2.3.3. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV- Vis - DRS).....	46
2.3.4. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET)	46
2.3.5. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR).....	47
2.3.6. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).....	48
2.3.7. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS).....	48
2.3.8. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	49
2.3.9. Phương pháp phổ quang phát quang (PL – Photoluminescence).....	50
2.4. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG CỦA VẬT LIỆU	51
2.4.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....	51
2.4.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp	51
2.4.3. Khảo sát cơ chế của phản ứng quang xúc tác	52
2.4.4. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu	52
2.4.5. Phân tích định lượng TC	53
2.4.6. Ứng dụng xử lý nước thải nuôi tôm trên vật liệu TiO ₂ pha tạp C, N, S	56
2.5. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÁC CHỈ TIÊU ĐẶC TRƯNG TRONG	
NƯỚC THẢI NUÔI TÔM	58
2.5.1. Xác định NH ₄ ⁺ bằng phương pháp trắc quang (TCVN 6179 -1:1996).....	58
2.5.2. Xác định COD bằng phương pháp trắc quang [149]	59
2.5.3. Xác định BOD ₅ (TCVN 4566:1988).....	61
2.5.4. Xác định TSS (TCVN 6625:2000)	62
2.5.5. Phương pháp phân tích tổng nitơ.....	62
2.5.6. Phương pháp phân tích phosphorus	63
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	64
3.1. VẬT LIỆU TiO₂ ĐIỀU CHẾ TỪ QUẶNG ILMENITE	64
3.1.1. Đặc trưng vật liệu TiO ₂	64
3.1.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO ₂	68
3.2. VẬT LIỆU TiO₂ BIẾN TÍNH	69

3.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa thiourea/TiO ₂ trong vật liệu TiO ₂ đồng pha tạp C, N, S đến hoạt tính quang xúc tác	69
3.2.2. Ảnh hưởng nhiệt độ thủy nhiệt của vật liệu 2TH-TiO ₂ đến hoạt tính quang xúc tác	74
3.2.3. Ảnh hưởng nhiệt độ nung của vật liệu 2TH-TiO ₂ đến hoạt tính quang xúc tác	76
3.2.4. Các yếu tố thực nghiệm ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 2TH-TiO ₂ -500.....	85
3.2.5. Cơ chế của phản ứng quang xúc tác.....	92
3.3. KẾT QUẢ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NUÔI TÔM CỦA VẬT LIỆU TiO₂ BIẾN TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC KẾT HỢP VỚI QUANG XÚC TÁC	97
3.3.1. Đánh giá chất lượng nước thải ban đầu.....	97
3.3.2. Khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học..	98
3.3.3. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO ₂ -500.....	104
3.3.4. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm trên cơ sở kết hợp phương pháp sinh học với phương pháp quang xúc tác	105
KẾT LUẬN.....	107
KIẾN NGHỊ.....	108
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ.....	109
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	110
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ TỪ VIẾT TẮT

Ký hiệu và từ viết tắt	Chú thích tiếng Anh	Chú thích tiếng Việt
ASMT	Sunlight	Ánh sáng mặt trời
AOPs	Advanced Oxidation Processes	Quá trình oxy hóa tiên tiến
API	Atmospheric Pressure Ionization	Ion hóa áp suất khí quyển
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ ở 77K
BOD ₅	Biochemical Oxygen Demand	Nhu cầu oxy sinh hóa
COD	Chemical Oxygen Demand	Nhu cầu oxy hóa học
CB	Conduction band	Vùng dẫn
ĐKTN	-	Điều kiện thí nghiệm
EDX	Energy-dispersive X-ray	Tán xạ năng lượng tia X
E _g	Band gap energy	Năng lượng vùng cấm
FFT	Fast Fourier Transforms	Biến đổi Fourier nhanh
HPLC	High-performance liquid chromatography	Sắc ký lỏng áp suất cao
HPLC-MS	High-performance liquid chromatography – Mass Spectrometry	Sắc ký lỏng áp suất cao – phổ khối
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Orbital phân tử chiếm giữ cao nhất
IR	Infrared	Hồng ngoại
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Orbital phân tử trống thấp nhất
PL	Photoluminescence	Quang phát quang
PZC	The point of zero charge	Điểm điện tích không
QCVN	-	Quy chuẩn Việt Nam

SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Nhiều xạ điện tử vùng lựa chọn
TC	Antibiotic tetracycline	Kháng sinh tetracycline
TCVN	-	Tiêu chuẩn Việt Nam
TEM	Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua
xTH-TiO ₂	-	Vật liệu TiO ₂ biến tính cacbon, nitơ, lưu huỳnh theo tỉ lệ mol x
T-2TH-TiO ₂	-	Vật liệu TiO ₂ biến tính cacbon, nitơ, lưu huỳnh theo nhiệt độ thủy nhiệt T
2TH-TiO ₂ -a	-	Vật liệu TiO ₂ biến tính cacbon, nitơ, lưu huỳnh theo nhiệt độ nung a
TLTK	-	Tài liệu tham khảo
TSS	Total suspended solids	Tổng rắn lơ lửng
UV-Vis	Ultraviolet – Visible	Tử ngoại - khả kiến
UV-Vis-DRS	Ultraviolet – Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến
VB	Valence band	Vùng hóa trị
XPS	X-ray photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
XRD	X – ray Diffraction	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số khoáng vật chứa titanium có giá trị công nghiệp	4
Bảng 1.2. Trữ lượng quặng titanium của khu mỏ Cẩm Hòa	6
Bảng 1.3. Thành phần hóa học tinh quặng Ilmenite khu mỏ Cẩm Hòa	6
Bảng 1.4. Thành phần hóa học tinh quặng Ilmenite khu mỏ Cẩm Hòa	8
Bảng 1.5. Thành phần hóa học tinh quặng Ilmenite phân khu Gò Đình.....	9
Bảng 2.1. Danh mục hóa chất	40
Bảng 2.2. Sự thay đổi giá trị ΔpH_i theo pH_i	53
Bảng 2.3. Sự phụ thuộc của diện tích pic (mAU.phút) vào nồng độ TC (mg/L)	54
Bảng 2.4. Sự phụ thuộc của mật độ quang A vào nồng độ NH_4^+ (mg/L)	59
Bảng 2.5. Kết quả xây dựng đường chuẩn COD (mg/L)	60
Bảng 3.1. Thành phần hóa học của mẫu TiO_2 điều chế từ quặng Ilmenite.....	67
Bảng 3.2. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu TiO_2 và xTH- TiO_2	70
Bảng 3.3. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu T-2TH- TiO_2	75
Bảng 3.4. Các thông số đặc trưng của các mẫu 2TH- TiO_2 -a và TiO_2 -500	80
Bảng 3.5. So sánh hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy TC một số chất xúc tác trên cơ sở TiO_2	87
Bảng 3.6. Kết quả phân tích các chỉ tiêu ban đầu nước thải nuôi tôm.....	97

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

<i>Hình 1.1.</i> Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình TiO ₂	14
<i>Hình 1.2.</i> Hình khối bát diện của TiO ₂	14
<i>Hình 1.3.</i> Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của TiO ₂ dạng anatase	17
<i>Hình 1.4.</i> Giảm đồ năng lượng của anatase và rutile	18
<i>Hình 1.5.</i> So sánh trạng thái năng lượng 2p giữa các phi kim. Năng lượng vùng cấm của TiO ₂ được hình thành giữa trạng thái O2p π và Ti3d	26
<i>Hình 1.6.</i> (a) Phổ UV-Vis DRS của TiO ₂ pha anatase trước và sau khi xử lý nhiệt trong dòng khí amoniac ở các nhiệt độ khác nhau và (b) sự dịch chuyển điện tích trong TiO ₂ pha tạp N trong vùng ánh sáng nhìn thấy và vùng UV [206]	28
<i>Hình 1.7.</i> Minh họa cơ chế có thể hình thành của TiO ₂ đồng pha tạp C, N, S chứa các hạt ở pha anatase trong sự có mặt của L – cysteine	31
<i>Hình 1.8.</i> Tetracycline hydrochloride	38
<i>Hình 2.1.</i> Sơ đồ điều chế TiO ₂ từ quặng Ilmenite Bình Định	41
<i>Hình 2.2.</i> Sơ đồ điều chế vật liệu TiO ₂ đồng pha tạp C, N, S	43
<i>Hình 2.3.</i> Sự phản xạ trên bề mặt tinh thể	44
<i>Hình 2.4.</i> Sơ đồ khối hệ đo phổ quang phát quang FL 3-22	50
<i>Hình 2.5.</i> Đồ thị đường chuẩn TC có nồng độ 0,5 – 20 mg/L.....	54
<i>Hình 2.6.</i> Quy trình thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO ₂ -500	57
<i>Hình 2.7.</i> Quy trình xử lý nước thải nuôi tôm trên cơ sở kết hợp phản ứng quang xúc tác với phương pháp sinh học.....	58
<i>Hình 2.8.</i> Đồ thị đường chuẩn NH ₄ ⁺ có nồng độ 0,5 – 10 mg/L	59
<i>Hình 2.9.</i> Đồ thị đường chuẩn COD có nồng độ 50 – 1000 mg O ₂ /L	61
<i>Hình 3.1.</i> Giảm đồ nhiễu xạ tia X: (a) quặng Ilmenite và (b) vật liệu TiO ₂	64
<i>Hình 3.2.</i> Phổ IR của vật liệu TiO ₂	65
<i>Hình 3.3.</i> Ảnh SEM của vật liệu TiO ₂	65
<i>Hình 3.4.</i> Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ ở 77 K và đường cong phân bố đường kính mao quản theo BJH của vật liệu TiO ₂	66
<i>Hình 3.5.</i> Phổ EDX của vật liệu TiO ₂	66

<i>Hình 3.6.</i> Phổ UV-Vis – DRS của vật liệu TiO ₂	67
<i>Hình 3.7.</i> Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị C/Co vào thời gian (phút) của khoáng vật Ilmenite và TiO ₂	68
<i>Hình 3.8.</i> Giảm độ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO ₂ và xTH-TiO ₂ (x = 1, 2, 3, 4) ..	69
<i>Hình 3.9.</i> Phổ IR của các mẫu thiourea, TiO ₂ và xTH-TiO ₂ (x = 1, 2, 3, 4).....	70
<i>Hình 3.10.</i> Phổ UV-Vis-DRS của xTH-TiO ₂ (x = 0, 1, 2, 3, 4)	71
<i>Hình 3.11.</i> Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk vào năng lượng photon nhằm ước tính E _g của các mẫu vật liệu xTH-TiO ₂	72
<i>Hình 3.12.</i> Đồ thị sự phụ thuộc giá trị C/Co vào thời gian (phút) của các mẫu xTH-TiO ₂ (x = 0, 1, 2, 3, 4)	73
<i>Hình 3.13.</i> Ảnh hưởng của hàm lượng chất pha tạp đến hiệu suất phân hủy TC.....	73
<i>Hình 3.14.</i> Giảm độ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu T-2TH-TiO ₂ (T=160, 180 và 200 °C)	74
<i>Hình 3.15.</i> (a) Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị C/Co vào thời gian của vật liệu T-2TH-TiO ₂ ; (b) ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hiệu suất phân hủy TC ...	75
<i>Hình 3.16.</i> Giảm độ XRD của vật liệu TiO ₂ -500 và các vật liệu 2TH-TiO ₂ -a ở nhiệt độ nung khác nhau.....	76
<i>Hình 3.17.</i> Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ ở 77K (a) và đường cong phân bố đường kính mao quản theo BJH (b) của vật liệu 2TH-TiO ₂ -a	77
<i>Hình 3.18.</i> Ảnh HRTEM (a,b) và (c) là ảnh nhiễu xạ điện tử vùng lựa chọn (SAED) của mẫu vật liệu 2TH-TiO ₂ -500.....	78
<i>Hình 3.19.</i> Ảnh SEM của các mẫu 2TH-TiO ₂ -400 (a), 2TH-TiO ₂ -500 (b), 2TH-TiO ₂ -600 (c), 2TH-TiO ₂ -700 (d).....	78
<i>Hình 3.20.</i> Phổ hấp thụ UV-Vis-DRS của các mẫu 2TH-TiO ₂ -a (a = 400, 500, 600, 700 °C) và TiO ₂ -500.....	79
<i>Hình 3.21.</i> Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk vào năng lượng photon nhằm ước tính E _g của các mẫu vật liệu TiO ₂ -500 và 2TH-TiO ₂ -a.....	80
<i>Hình 3.22.</i> Phổ XPS của (a) 2TH-TiO ₂ -500; (b) C1s; (c) S2p; (d) N2p.....	81
<i>Hình 3.23.</i> Phổ PL của các mẫu vật liệu TiO ₂ và 2TH-TiO ₂ -500	83

<i>Hình 3.24.</i> Sự thay đổi C/C ₀ theo thời gian của các mẫu vật liệu TiO ₂ , 2TH-TiO ₂ -a	84
<i>Hình 3.25.</i> (a) Sự thay đổi C/C ₀ theo thời gian ở các nồng độ TC khác nhau	85
<i>Hình 3.26.</i> (a) Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu 2TH-TiO ₂ -500; (b) Hiệu suất quang phân hủy TC tại các pH khác nhau.....	89
<i>Hình 3.27.</i> Trạng thái tồn tại của TC trong dung dịch nước [50]	90
<i>Hình 3.28.</i> (a) Hiệu suất phân hủy TC và (b) Giảm độ XRD của 2TH-TiO ₂ -500 sau bốn lần tái sử dụng	91
<i>Hình 3.29.</i> Sự thay đổi C/C ₀ theo thời gian do ảnh hưởng của chất dập tắt.....	92
<i>Hình 3.30.</i> Ảnh hưởng của các chất dập tắt đến hiệu suất phân hủy TC	93
<i>Hình 3.31.</i> Mô hình biểu diễn cơ chế quang xúc tác phân hủy TC trên vật liệu 2TH-TiO ₂ -500	94
<i>Hình 3.32.</i> Các đường phân hủy quang xúc tác của TC trên vật liệu 2TH-TiO ₂ -500	95
<i>Hình 3.33.</i> Bố trí thí nghiệm trong điều kiện có hiếu khí	98
<i>Hình 3.34.</i> Đồ thị biểu diễn sự thay đổi pH khi xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau.....	99
<i>Hình 3.35.</i> Đồ thị biểu diễn sự thay đổi BOD ₅ (mg/L) khi xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ	100
<i>Hình 3.36.</i> Đồ thị biểu diễn sự thay đổi COD (mg/L) xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau	101
<i>Hình 3.37.</i> Đồ thị biểu diễn sự thay đổi NH ₄ ⁺ (mg/L) xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau	102
<i>Hình 3.38.</i> Đồ thị biểu diễn sự thay đổi TSS (mg/L) khi xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau.....	103
<i>Hình 3.39.</i> Hiệu quả xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học	103
<i>Hình 3.40.</i> Hiệu quả xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO ₂ -500 sau 2 giờ	104
<i>Hình 3.41.</i> Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm của mẫu 2TH-TiO ₂ -500 theo thời gian	105

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Nghề nuôi tôm nước lợ xuất hiện ở nước ta rất sớm và ngày càng chiếm vị trí quan trọng trong nuôi trồng thủy sản. Đến nay, nghề nuôi tôm đã có sự phát triển mạnh mẽ với mức độ thâm canh ngày càng cao, cùng với đó, giá trị xuất khẩu tăng trưởng mạnh, chiếm hơn 40% tổng kim ngạch của cả ngành thủy sản [12]. Tuy nhiên, hiện nay ngành nông nghiệp nói chung và ngành thủy sản nói riêng đang phải đối phó với thực trạng người dân tùy tiện sử dụng kháng sinh trong chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản, không theo chỉ dẫn của cơ quan chức năng, dẫn đến lượng kháng sinh tồn dư trong sản phẩm vật nuôi cũng như môi trường cao, ảnh hưởng nguy hại đến sức khỏe người tiêu dùng, gây khó khăn rất lớn trong việc quản lý và ảnh hưởng đến hoạt động xuất khẩu. Đặc biệt, hiện nay nước thải từ các hồ nuôi tôm gần như chưa được xử lý trước khi thải vào môi trường đã và đang gây ô nhiễm môi trường ngày càng nghiêm trọng. Do đó, vấn đề xử lý nước thải nuôi tôm trước khi thải vào môi trường cần được quan tâm nghiên cứu đúng mức.

TiO₂ với những tính chất ưu việt như hoạt tính quang xúc tác cao, bền, không độc,... đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Những lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng chính của vật liệu TiO₂ với vai trò là một chất xúc tác quang có thể kể đến là: quá trình tự làm sạch, khả năng diệt khuẩn, diệt virus và nấm mốc, khử mùi độc hại để làm sạch không khí, xử lý nước nhiễm bẩn, chống tạo sương mù trên lớp kính và tiêu diệt những tế bào ung thư [87]. Tuy nhiên, với độ rộng vùng cấm khoảng 3,2 eV, vật liệu TiO₂ chỉ có thể cho hiệu ứng xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Phần bức xạ tử ngoại trong quang phổ Mặt trời đến bề mặt trái đất chỉ chiếm khoảng 5% nên việc sử dụng nguồn bức xạ này vào mục đích xử lý môi trường với xúc tác quang TiO₂ bị hạn chế. Để mở rộng khả năng sử dụng năng lượng bức xạ mặt trời cả ở vùng ánh sáng nhìn thấy vào phản ứng quang xúc tác, cần giảm năng lượng vùng cấm của TiO₂ hay dịch chuyển khả năng hấp thụ ánh sáng của TiO₂ từ vùng tử ngoại sang vùng khả kiến bằng cách biến tính TiO₂ với kim loại, phi kim, chất bán dẫn khác,....

Trong nước, TiO_2 thường được điều chế từ các tiền chất ban đầu như alkoxide, muối sulfate, muối chloride của titan nên có giá thành khá cao. Trong khi đó, nguồn nguyên liệu chứa titan ở Việt Nam nói chung rất phong phú và Bình Định là một trong bốn tỉnh được đánh giá có quặng titan với tiềm năng lớn của cả nước, trữ lượng khoảng 2,5 triệu tấn, nhưng việc khai thác và sử dụng chưa hiệu quả [36]. Từ những lý do trên, chúng tôi chọn đề tài “**Nghiên cứu điều chế vật liệu (C, N, S)- TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định ứng dụng xử lý nước thải nuôi tôm**”.

2. Mục tiêu luận án

Mục tiêu của luận án là điều chế được nano TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sulfate và biến tính bề mặt TiO_2 bởi các phi kim C, N, S. Xử lý được một số tác nhân ô nhiễm trong nước thải nuôi tôm sử dụng vật liệu TiO_2 biến tính điều chế từ quặng Ilmenite Bình Định kết hợp với phương pháp xử lý sinh học.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của luận án là: vật liệu nano TiO_2 biến tính bởi phi kim điều chế từ quặng Ilmenite Bình Định; nước thải nuôi tôm được lấy từ huyện Tuy Phước, tỉnh Bình Định.

Phạm vi nghiên cứu: nghiên cứu điều chế vật liệu TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sulfate quy mô phòng thí nghiệm; nghiên cứu tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính C, N, S bằng phương pháp thủy nhiệt; khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu bằng phản ứng phân hủy kháng sinh tetracycline trong dung dịch nước; khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm trong thực tế bằng phương pháp xúc tác quang trên vật liệu TiO_2 biến tính kết hợp với phương pháp xử lý sinh học.

4. Nội dung nghiên cứu

- Điều chế vật liệu nano TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sulfate. Chúng tôi lựa chọn phương pháp này là vì sulfuric acid H_2SO_4 dùng phân hủy quặng là nguyên liệu rẻ tiền, phù hợp với điều kiện kinh tế ở nước ta và tận dụng được nguồn nguyên liệu Ilmenite có sẵn trong tự nhiên.

- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu bột nano TiO_2 biến tính đồng thời C, N, S. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, EDX, IR, XPS, UV-Vis, SEM, TEM, PL, BET. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy kháng sinh tetracycline như: ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác, nồng độ đầu dung dịch tetracycline, pH, khả năng tái sử dụng chất xúc tác, cơ chế của phản ứng quang xúc tác.

- Ứng dụng vật liệu TiO_2 đồng pha tạp C, N, S xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác kết hợp với phương pháp sinh học.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Luận án là công trình nghiên cứu cơ bản có định hướng ứng dụng. Các kết quả của luận án có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao:

Ý nghĩa khoa học: Điều chế được vật liệu TiO_2 biến tính C, N, S từ quặng Ilmenite, xác định các điều kiện tổng hợp tối ưu của vật liệu TiO_2 biến tính và xây dựng cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy kháng sinh tetracycline.

Ý nghĩa thực tiễn: Góp phần làm tăng hiệu quả kinh tế từ khoáng sản Ilmenite. Tạo ra vật liệu TiO_2 biến tính có thể áp dụng xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác kết hợp phương pháp sinh học.

Điểm mới của luận án

Lần đầu tiên nghiên cứu pha tạp đồng thời các nguyên tố C, N, S vào vật liệu TiO_2 điều chế từ nguồn khoáng tự nhiên Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sunfat kết hợp với phương pháp thủy nhiệt, khai thác tính năng pha tạp đồng thời ba nguyên tố phi kim vào việc nâng cao hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano TiO_2 .

Đề xuất cơ chế phản ứng quang xúc tác, xác định các sản phẩm trung gian của vật liệu TiO_2 pha tạp C, N, S trong quá trình phân hủy kháng sinh tetracycline.

Lần đầu tiên ứng dụng vật liệu TiO_2 pha tạp đồng thời ba nguyên tố C, N, S vào xử lý nước thải nuôi tôm vùng duyên hải miền Trung Việt Nam bằng phương pháp quang xúc tác kết hợp với phương pháp sinh học.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ KHOÁNG QUẶNG CHỨA TITANIUM VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ TiO_2 TỪ TINH QUẶNG ILMENITE

1.1.1. Quặng titanium

1.1.1.1. Trên thế giới

Titanium là nguyên tố chiếm tỷ lệ tương đối cao trong vỏ trái đất (0,63 %) có trong thành phần của nhiều khoáng vật, trong đó 8 khoáng vật chứa titanium có nhiều giá trị sử dụng trong công nghiệp như: Ilmenite, rutile, anatase, brookite, perovskite, sfene, leicoxen, titanomagnetite được phân bố rộng khắp trong vỏ trái đất và khá dồi dào về hàm lượng. Theo số liệu thống kê [193] trữ lượng quặng titanium quy ra TiO_2 trên thế giới hơn 2 tỷ tấn. Trong đó, trữ lượng rutile và Ilmenite khoảng 1,5 tỷ tấn. Các nước có trữ lượng quặng titanium lớn trên thế giới được kể đến là: Nam Phi, Ấn Độ, Mỹ, Canada, Na Uy, Úc, Braxin, Trung Quốc và Ukraina.

Trong tự nhiên, đặc điểm của một số khoáng vật chứa titanium có giá trị công nghiệp được trình bày ở Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Một số khoáng vật chứa titanium có giá trị công nghiệp [116]

Tên khoáng vật	Thành phần chính	TiO_2 (% theo lý thuyết)	Khối lượng riêng (g/cm^3)	Độ cứng (Mohs)
Ilmenite	$FeTiO_3$	52,63	4,60-5,20	5,00-6,00
Rutile	TiO_2	100,00	4,30	6,00
Anatase	TiO_2	100,00	3,90	5,75
Brookite	TiO_2	53,00	4,13	5,57
Perovskite	$CaTiO_3$	48,80	4,00	5,50-6,00
Sfene	CaO, TiO_2, SiO_2	39,20	3,30-3,60	5,00-6,00
Leucoxene	TiO_2, SiO_2	50,00-95,00	3,30-4,30	5,00-6,00
Titanomanhetite	$Fe_3O_4, FeTiO_3$	2,00-30,00	4,50-5,00	5,50-6,00

1.1.1.2. Ở Việt Nam

* *Tiềm năng nguồn quặng Ilmenite Việt Nam*

Việt Nam được đánh giá là nước có trữ lượng quặng Ilmenite khá lớn, đứng thứ 6 trên thế giới, được phân bố rộng rãi trên nhiều vùng miền khác nhau với trữ lượng đã được thăm dò và đánh giá vào khoảng hàng chục triệu tấn Ilmenite [193], chiếm khoảng 5% trữ lượng của toàn thế giới. Các tỉnh ven biển từ Quảng Ninh đến Bình Thuận có quặng sa khoáng titanium với trữ lượng lớn và có giá trị công nghiệp cao có thể kể đến như sau [23]:

- Vùng Đông bắc Bắc Bộ: có tổng trữ lượng Ilmenite khoảng 90 ngàn tấn.
- Vùng ven biển Hải Phòng, Thái Bình và Nam Định: các mỏ sa khoáng của vùng này có quy mô nhỏ, dự báo có khoảng 11 ngàn tấn Ilmenite.
- Vùng ven biển Thanh Hóa: đã phát hiện được 4 mỏ sa khoáng là Hoàng Thanh, Sầm Sơn, Quảng Xương và Tĩnh Gia. Các mỏ sa khoáng này có trữ lượng nhỏ nhưng hàm lượng Ilmenite tương đối cao, đặc biệt chúng có hàm lượng monazite cao hơn so với các vùng khác.
- Vùng Nghệ An - Hà Tĩnh: Đây là nơi có tiềm năng lớn nhất về quặng titanium ở Việt Nam, các mỏ sa khoáng vùng này có quy mô từ nhỏ đến lớn, có khoảng 15 mỏ và điểm quặng. Ở các mỏ sa khoáng này, ngoài khoáng vật Ilmenite, trong quặng còn có các khoáng vật có ích khác như zircon, leucosene, monazite và có cả kim loại hiếm là Hafini với giá trị kinh tế cao.
- Vùng Quảng Bình - Quảng Trị: khu vực này có trữ lượng khoảng 348,7 ngàn tấn Ilmenite.
- Vùng ven biển Thừa Thiên Huế: các mỏ sa khoáng vùng này phân bố suốt từ Quảng Điền đến Phú Lộc và có đặc điểm là hàm lượng chất có hại Cr_2O_3 cao hơn so với ở các vùng khác. Trữ lượng của Ilmenite là 2,436 ngàn tấn.
- Vùng ven biển Bình Định, Phú Yên và Khánh Hòa: có trữ lượng khoảng 2 triệu tấn Ilmenite.
- Vùng ven biển Ninh Thuận, Bình Thuận: theo thông báo mới nhất của tổng công ty khoáng sản Việt Nam, tổng trữ lượng Ilmenite tại Bình Thuận là 6 triệu tấn,

trong đó trữ lượng có khả năng khai thác là 2 triệu tấn.

* *Một số mỏ quặng Ilmenite ở Việt Nam*

- *Khu mỏ Cẩm Hòa (Hà Tĩnh)*

Mỏ Cẩm Hòa là một trong những mỏ Ilmenite sa khoáng lớn nhất ven biển Hà Tĩnh. Mỏ chạy dọc bờ biển từ Thạch Trị - phía nam Thạch Khê đến Cẩm Long - phía bắc núi Thiên Cầm dài 14 km, rộng nhất 1300 m, hẹp nhất 300 m, thuộc các xã Cẩm Hòa, Cẩm Dương, Cẩm Long, xã Thạch Vân, Thạch Hội (huyện Thạch Hà). Toàn bộ mỏ Cẩm Hòa nằm trong dãy đụn cát ở mức cao 1 m đến 10 m được tạo thành từ các tích tụ có nguồn gốc biển-gió thuộc Holocen thượng (mvQIV3). Chiều dày trầm tích Holocen thượng dao động từ 5 ÷ 10 m. Trong trầm tích Holocen thượng có chứa quặng Ilmenit khá giàu hình thành thân sa khoáng Ilmenite rất lớn có diện tích hàng chục km². Thân quặng ở đây hầu như lộ thiên trên mặt, một vài nơi có phủ lớp cát trắng mỏng không đáng kể. Đáy thân quặng là lớp sạn sỏi, đôi chỗ có lẫn ít sét và mùn thực vật. Toàn bộ khu mỏ Cẩm Hòa có thân quặng nằm cách bờ biển khoảng 800 m, trong dãy đụn cát nổi cao trên mặt địa hình có độ cao tuyệt đối 3 ÷ 10 m. Quặng ở đây rất ổn định không bị sóng biển bào phá. Tổng trữ lượng quặng titanium cấp C1 + C2 của toàn khu mỏ Cẩm Hòa là 2.316,66 ngàn tấn được trình bày chi tiết trên Bảng 1.2.

Bảng 1.2. Trữ lượng quặng titanium của khu mỏ Cẩm Hòa [5]

Mỏ	Trữ lượng cấp C ₁ (Ngàn tấn)	Trữ lượng cấp C ₂ (Ngàn tấn)	Tổng cộng (Ngàn tấn)
Cẩm Hòa	1.241,39	269,56	1.501,95
Thạch Hội-Thạch Vân	120,22	244,16	364,38
Cẩm Long	-	450,33	450,33
Tổng cộng	1.361,61	955,05	2.316,66

Bảng 1.3. Thành phần hóa học tinh quặng Ilmenite khu mỏ Cẩm Hòa [5]

Thành phần	Hàm lượng (%)	Thành phần	Hàm lượng (%)
TiO ₂	54,40	SiO ₂	0,78
FeO	27,30	MnO	3,30
Fe ₂ O ₃	12,10	Cr ₂ O ₃	0,04
Al ₂ O ₃	0,87	-	-

- Khu mỏ Vĩnh Thái (Quảng Trị)

Khu mỏ sa khoáng titanium Vĩnh Thái thuộc xã Vĩnh Thái huyện Vĩnh Linh tỉnh Quảng Trị. Mỏ kéo dài 15 km dọc ven bờ biển xã Vinh Kim (phía Nam) đến xã Vĩnh Thái (phía Bắc), trung tâm mỏ cách thị trấn Hồ Xá 15 km về hướng Đông. Quặng trong khu mỏ được phân bố trên địa hình bãi biển, gờ gió và đụn cát ven biển. Độ cao địa hình mỏ từ 2 m đến 15 m. Xa hơn về phía Tây là các đụn cát cao từ 10 m đến 30 m tiếp đến là địa hình bằng phẳng đất thuộc thềm biển. Trong khu vực mỏ, đôi chỗ do các khe suối tạm thời chảy từ phía Tây, địa hình bị thay đổi, ranh giới địa mạo bị xóa nhòa. Điều kiện giao thông mỏ nói chung thuận lợi về mùa khô. Mỏ cách quốc lộ 1A 15 km bằng đường ô tô. Đường sắt có ga gần nhất là ga Sa Lung cách mỏ 25 km về phía Tây. Đường ô tô đến ga nhìn chung thuận lợi, từ mỏ đến cảng Cửa Việt có đường ô tô dài 60 km [6].

Thành phần hoá học của tinh quặng Ilmenite dao động như sau [6]: TiO_2 : 52,73 ÷ 55,13%; Fe_2O_3 : 19 ÷ 24%; FeO : 13 ÷ 18%; Cr_2O_3 : 0,06 ÷ 0,183%. Ngoài ra còn có các thành phần như V_2O_5 , P_2O_5 và MnO nhưng hàm lượng không đáng kể.

- Khu mỏ Thuận An (Thừa Thiên-Huế)

Khu mỏ có diện tích khoảng 6 km², phân bố dọc bờ biển ở các xã Phú Hải, Phú Diên và Vinh Xuân, huyện Phú Vang, tỉnh Thừa Thiên-Huế với chiều dài khoảng 12 km, chiều rộng trung bình 500 m.

Khu mỏ hình thành trên một dải đụn cát ven biển từ các tích tụ có nguồn gốc biển gió hiện đại (mvQIV4), thành phần trầm tích gồm cát thạch anh màu xám hạt mịn đến trung chứa khá giàu quặng Ilmenite. Về điều kiện giao thông của khu mỏ khá thuận lợi. Chạy dọc theo các mỏ về phía Tây có quốc lộ 68, các loại ô tô trọng tải lớn có thể đi lại dễ dàng. Ngoài ra ở phía Bắc và phía Nam khu mỏ còn có hai cảng lớn là cảng Thuận An và cảng Chân Mây. Nối liền hai cảng là phà Tam Giang, các tàu bè có trọng tải nhỏ có thể đi lại được. Khu mỏ Thuận An gồm có 3 mỏ lớn chính là các mỏ Vinh Xuân, Kế Sung và Phương Diên. Thành phần hoá học của tinh quặng Ilmenite của khu mỏ, cụ thể như sau: TiO_2 - 52,5%; FeO - 29,01%; Fe_2O_3 -

12,8%; Cr₂O₃ - 0,4%; V₂O₅ - 0,13%; ngoài ra trong thành phần còn có các nguyên tố Si, Mn, Mg, P, Al, Zr, Ca [3].

- Khu mỏ Đê Gi (Bình Định)

Khu mỏ Đê Gi nằm trên bãi cát ven biển xã Cát Khánh, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định. Chiều dài thân quặng 8.400 m, chiều rộng thân quặng thay đổi ở phía Bắc 100 ÷ 200 m, ở giữa thân quặng 1.500 mét và ở phía Nam 1.800 m. Diện tích khu mỏ là 8 km². Địa hình khu mỏ không bằng phẳng, dạng lồi lõm, mấp mô phức tạp, tạo thành nhiều cồn cát, bãi cát có độ cao, độ dốc khác nhau nằm kế tiếp nhau, giữa chúng hình thành các khe, rãnh, biểu hiện sự biến động phức tạp của bề mặt địa hình do tác động của gió, bão, nước trên mặt và nước biển. Thành phần hóa học của tinh quặng Ilmenite của khu mỏ được trình bày ở Bảng 1.4.

Bảng 1.4. Thành phần hóa học tinh quặng Ilmenite khu mỏ Đê Gi [2]

Thành phần (%)	Nhỏ nhất	Lớn nhất	Trung bình
TiO ₂	44,220	50,080	47,046
FeO	28,390	34,680	31,432
Fe ₂ O ₃	11,170	21,480	16,500
Al ₂ O ₃	0,790	0,840	0,818
Cr ₂ O ₃	0,031	0,051	0,040
V ₂ O ₅	0,081	0,084	0,082
SiO ₂	0,210	0,240	0,228

- Khu mỏ Gò Đình (Bình Thuận)

Khu mỏ sa khoáng Ilmenite Gò Đình phân bố trên các gò đụn và bãi cát ven biển thuộc địa phận xã Tân Hải, huyện Hàm Tân, tỉnh Bình Thuận. Dải cát chứa quặng kéo dài không liên tục theo hướng Đông - Tây từ sông Cửa Cạn đến sông Cutri được chia làm hai phân khu: phân khu Gò Đình I và phân khu Gò Đình II. Toàn bộ dải cát chứa quặng có chiều dài khoảng 5 km chiều rộng từ 150 đến 600 m

Phân khu Gò Đình I: Được đánh giá là một trong những mỏ có triển vọng nhất trong dải sa khoáng ven biển miền Trung Nam Bộ. Thân quặng Ilmenite - zircon nằm trong cát vàng và một số ít trong cát trắng xám bờ ròi, độ hạt nhỏ đến

trung bình, lẫn một ít hạt lớn. Đáy thân quặng phân bố ở độ cao từ 2 m đến 11 m, gần như nằm ngang hoặc hơi nghiêng ra biển từ $1 \div 4^\circ$. Thành phần hoá học của tinh quặng Ilmenite phân khu Gò Đình I thể hiện trong Bảng 1.5.

Bảng 1.5. Thành phần hóa học tinh quặng Ilmenite phân khu Gò Đình [7]

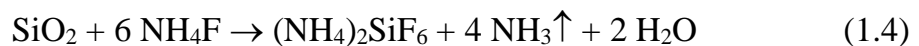
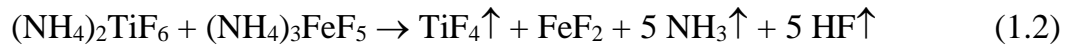
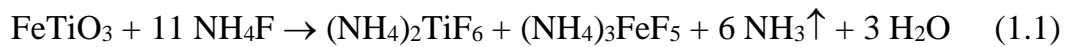
Thành phần	Hàm lượng (%)	Thành phần	Hàm lượng (%)
TiO ₂	52,00	SiO ₂	5,42
FeO	22,27	MnO	0,65
Fe ₂ O ₃	19,95	P ₂ O ₅	0,05
Al ₂ O ₃	2,69	Na ₂ O	0,08

Phân khu Gò Đình II: Nằm giữa sông Cutri và sông Phan, kéo dài theo hướng Tây Tây Nam, chạy gần song song mép nước biển kéo dài 3,6 km, rộng trung bình 500 m. Hàm lượng Ilmenite trong thân quặng rất thấp từ vài kg/ m³ đến vài chục kg/ m³ nên không có ý nghĩa về công nghiệp.

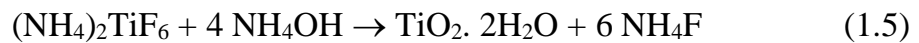
1.1.2. Một số phương pháp điều chế TiO₂ từ tinh quặng Ilmenite

1.1.2.1. Phương pháp phân giải tinh quặng Ilmenite bằng ammonium fluoride

Phương pháp flo hóa sử dụng ammonium fluoride (NH₄F) [41], [49], [125] cho phép phân giải tinh quặng Ilmenite, đồng thời làm sạch Fe, Cr, ... và có thể sản xuất TiO₂ ở dạng rutile hoặc anatase. Các phương trình phản ứng chính xảy ra như sau:

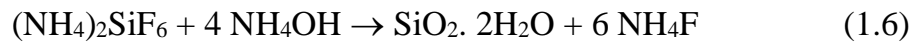


Quá trình kết tủa Ti(OH)₄ được thực hiện từ pha lỏng chứa hỗn hợp (NH₄)₂TiF₆ và NH₄F theo phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm bằng dung dịch NH₃ theo phương trình:



Do trong thành phần quặng có chứa silic nên trong sản phẩm kết tủa sẽ chứa

SiO₂. 2H₂O thu được theo phản ứng:



Vì vậy, quá trình kết tủa thông thường được thực hiện theo phương pháp hai giai đoạn như sau:

- *Giai đoạn 1:* Tách kết tủa SiO₂. 2H₂O ở pH = 7,0-7,5, sau đó lọc tách huyền phù, pha lỏng được chuyển qua kết tủa ở giai đoạn 2.

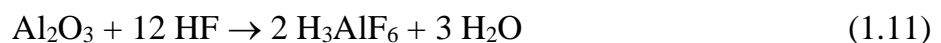
- *Giai đoạn 2:* Kết tủa TiO₂. 2H₂O ở pH ≥ 9,0 theo phương trình (1.5).

Sau khi lắng tách và lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất, kết tủa hydroxit của Ti(IV) được nung ở nhiệt độ từ 400-500 °C trong khoảng thời gian 1 giờ sẽ thu được TiO₂.

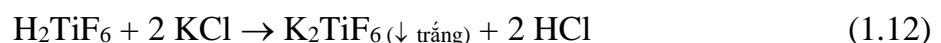
Phương pháp này tiêu tốn nhiều năng lượng do quá trình phân giải tiến hành ở nhiệt độ cao, sản phẩm TiO₂ dễ bị lẫn SiO₂, HF tồn tại trạng thái khí gây ăn mòn thiết bị, ...

1.1.2.2. Phương pháp phân giải tinh quặng Ilmenite bằng hydrofluoric acid

Khi cho tinh quặng Ilmenite tác dụng với dung dịch hydrofluoric acid (HF) sẽ xảy ra các phản ứng chính như sau [21], [125], [170]:

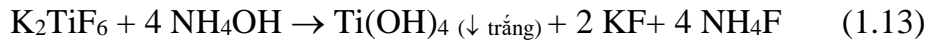


Sau đó, hỗn hợp sau phản ứng được loại bỏ bã và cho tác dụng với dung dịch KCl bão hòa sẽ thu được muối K₂TiF₆ dạng kết tủa trắng.



Tinh thể K₂TiF₆ hầu như không hút ẩm và bền nhiệt (có nhiệt độ phân hủy trên 400 °C), do đó rất thuận lợi khi lọc tách, sấy khô và lưu trữ [21]. Mặt khác, vấn đề đáng lo ngại khi sử dụng tác nhân HF để phân giải quặng là khả năng bay hơi và ăn mòn thiết bị, điều này đã được khắc phục khá tốt bằng cách tiến hành phản ứng ngay ở nhiệt độ thường và sử dụng dung dịch HF có nồng độ thích hợp.

Khi tiến hành thủy phân muối K_2TiF_6 bằng dung dịch amoniac sẽ thu được hydroxit của Ti(IV):



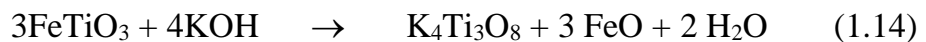
Sau khi lọc rửa, sấy khô và nung kết tủa $Ti(OH)_4$ sẽ thu được TiO_2 .

1.1.2.3. Phương pháp phân giải tinh quặng Ilmenite bằng KOH

Phương pháp này được sử dụng để điều chế TiO_2 từ tinh quặng Ilmenite bằng cách phân giải trong dung dịch KOH đậm đặc ở nhiệt độ cao và sau đó tiếp tục phản ứng với H_2SO_4 [11], [155], [144]. Quy trình tiến hành theo các giai đoạn sau:

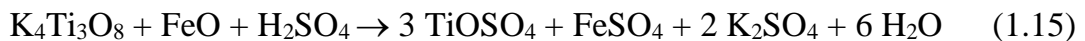
- *Giai đoạn 1:* Quá trình phân giải tinh quặng Ilmenite bằng KOH

Phản ứng của $FeTiO_3$ (thành phần chính trong Ilmenite) với KOH nồng độ cao được mô tả theo phản ứng sau:



- *Giai đoạn 2:* Quá trình điều chế $TiOSO_4$ bằng H_2SO_4

Sản phẩm của phản ứng trên ở dạng bột nhão được rửa sạch bằng nước cất đến pH = 7 để tách các tạp chất, sau đó cho tác dụng với H_2SO_4 để tạo ra $TiOSO_4$ và $FeSO_4$ theo phản ứng sau:



Sau đó mẫu được lọc, lấy phần dịch lọc đem đun sôi và thủy phân bằng dung dịch KOH 5M.

- *Giai đoạn 3:* Điều chế TiO_2 ở dạng kích thước nanomet

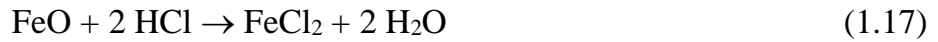
Kết tủa sau khi sấy khô được tiếp tục rửa bằng hydrochloric acid 10% để loại bỏ triệt để Fe(II), sau đó rửa lại bằng nước cất đến pH = 7. Đem sấy kết tủa ở 70 °C và nung ở nhiệt độ 600 °C trong 7 giờ.

Phương pháp sử dụng kiềm đặc để phân giải quặng Ilmenite cũng gặp phải những hạn chế như: tiêu tốn nhiều năng lượng, quy trình rất phức tạp, sản phẩm thải chứa lượng lớn kiềm, ...

1.1.2.4. Phương pháp phân giải tinh quặng Ilmenite bằng acid hydrochloric

Dùng acid HCl kỹ thuật hòa tan tinh quặng Ilmenite [179], [181], [203] với sự có mặt của phụ gia ở nhiệt độ 60-100 °C, thu được hỗn hợp các muối chloride của

titanium, sắt và các tạp chất khác có trong tinh quặng.



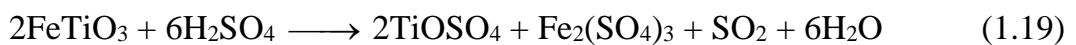
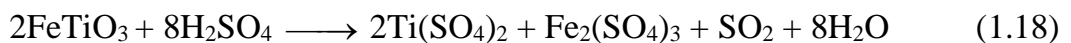
Sau khi phản ứng hòa tan kết thúc, dung dịch được lọc tách bã. Nước lọc đưa vào thùng thủy phân, titanium chloride bị thủy phân thành titanium hydrate. Các muối sắt chloride không bị thủy phân trong môi trường hydrochloric acid (HCl) có nồng độ đậm đặc. Kết tủa titanium hydrat sau thủy phân được lọc, rửa sạch, sấy khô và nung sẽ thu được TiO_2 .

Phương pháp này đã giải quyết tốt vấn đề về năng lượng (thực hiện ở nhiệt độ thấp) nhưng vẫn tồn tại nhược điểm lớn như: hiệu suất phân hủy quặng thấp, lượng acid HCl đặc được sử dụng rất lớn, sản phẩm phụ sau phân giải quặng (muối của sắt và các kim loại khác, acid dư) tồn tại ở trạng thái lỏng rất khó xử lý.

1.1.2.5. Phương pháp phân giải tinh quặng Ilmenite bằng sulfuric acid

Phương pháp phân giải tinh quặng Ilmenite bằng sulfuric acid là phương pháp đầu tiên áp dụng để sản xuất TiO_2 . Vào đầu thế kỷ 18, phương pháp này được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, năm 1923 đưa ra sản xuất ở Pháp và đến năm 1927 người ta đã xây dựng được các nhà máy sản xuất TiO_2 với quy mô lớn. Phương pháp được thực hiện qua 4 giai đoạn [24], [129], [180], [212]:

- *Giai đoạn 1:* Phân giải tinh quặng bằng H_2SO_4

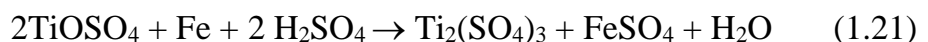


Để phân giải tinh quặng, lúc đầu chỉ cần gia nhiệt đến 125-135 °C, sau đó nhiệt độ sẽ tự nâng lên (nhờ nhiệt của phản ứng) đến 180-200 °C.

- *Giai đoạn 2:* Khử Fe^{3+} trong dung dịch



Khi tất cả Fe^{3+} khử thành Fe^{2+} thì dung dịch sẽ chuyển sang màu tím do là một phần Ti^{4+} đã bị khử đến Ti^{3+} .



- *Giai đoạn 3:* Thủy phân để thu được acid metatitanic



Có 2 cách tiến hành thủy phân:

- Pha loãng dung dịch.
- Cho thêm mầm tinh thể vào dung dịch: mầm tinh thể được cho vô dưới dạng dung dịch keo của oxit titan ngâm nước .

Để sản xuất TiO_2 dùng cho luyện kim, thường dùng phương pháp mầm tinh thể sẽ kinh tế hơn vì có thể sử dụng trực tiếp dung dịch acid thu được sau khi lọc mà không cần cô đặc.

- *Giai đoạn 4:* Nung H_2TiO_3

Để tách nước và SO_3 khỏi tinh thể TiO_2 người ta nung từ 200-300 °C (đối với nước) và từ 500-950 °C (đối với SO_3). Tùy theo nhiệt độ nung sẽ thu được TiO_2 dạng anatase hoặc dạng rutile.

Trong quá trình sản xuất, một phần sulfuric acid chuyển thành muối sulfate, chủ yếu là muối sắt (II) sulfate, phần còn lại là sulfuric acid loãng. Để đáp ứng các yêu cầu về môi trường, người ta dùng CaCO_3 và Ca(OH)_2 để tạo kết tủa CaSO_4 với dung dịch chất thải. Hoặc có thể tái chế để thu hồi H_2SO_4 qua hai giai đoạn:

- Cho bay hơi dung dịch để thu được acid có nồng độ cao hơn.
- Nhiệt phân các muối sulfate để thu SO_2 dùng cho quá trình sản xuất H_2SO_4 .

Nhìn chung, mỗi một phương pháp đều có những ưu điểm và hạn chế nhất định về hiệu suất phân giải quặng, khả năng tách loại tạp chất, điều kiện tiến hành và sự tác động đến môi trường. Phù hợp với nền kinh tế của nước ta là trữ lượng quặng titanium khá lớn, sulfuric acid đã được sản xuất đại trà, giá thành thấp do có thể sản xuất TiO_2 với khối lượng lớn nên trong luận án này chúng tôi tập trung nghiên cứu quy trình điều chế TiO_2 kích thước nano từ tinh quặng Ilmenite bằng phương pháp sulfuric acid.

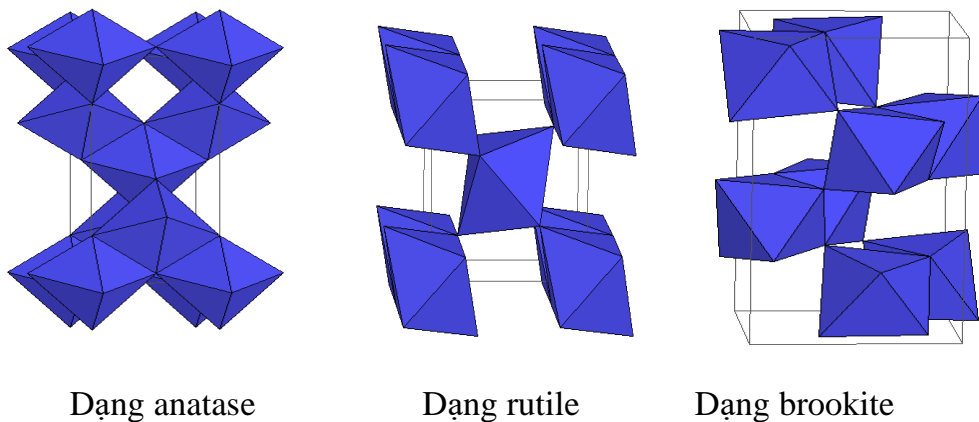
1.2. GIỚI THIỆU VẬT LIỆU TiO_2 VÀ TiO_2 BIẾN TÍNH

1.2.1. Vật liệu TiO_2

1.2.1.1. Cấu trúc

Titanium là nguyên tố phổ biến thứ chín trong vỏ trái đất, tồn tại trong tự

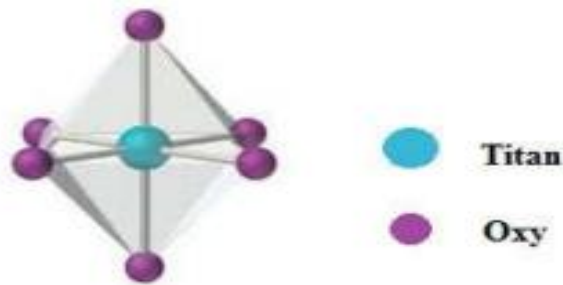
nhiên dưới dạng các hợp chất titanium đioxit, khoáng vật Ilmenite (FeTiO_3 hay FeO.TiO_2),... Vật liệu TiO_2 có thể tồn tại dưới nhiều dạng thù hình khác nhau. Đến nay các nhà khoa học đã công bố những nghiên cứu về 7 dạng thù hình (gồm 4 dạng là cấu trúc tự nhiên, còn 3 dạng là dạng tổng hợp) của tinh thể TiO_2 . Trong đó, 3 dạng thù hình phổ biến và được quan tâm hơn cả của tinh thể TiO_2 là rutile, anatase và brookite (*Hình 1.1.*) Pha rutile là dạng bền, pha anatase và brookite là dạng giả bền và dần chuyển sang pha rutile khi nung ở nhiệt độ cao (thường khoảng trên 750°C) [134].



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể các dạng thù hình TiO_2 [177]

Rutile là dạng bền phổ biến nhất của TiO_2 , có mạng lưới tứ phương trong đó mỗi ion Ti^{4+} được ion O^{2-} bao quanh kiểu bát diện, đây là kiến trúc điển hình của hợp chất có công thức MX_2 .

Cấu trúc mạng lưới tinh thể của rutile, anatase và brookite đều được xây dựng từ các đa diện phối trí tám mặt (octahedra) TiO_6 nối với nhau qua cạnh hoặc qua đỉnh oxy chung. Mỗi ion Ti^{4+} được bao quanh bởi tám mặt tạo bởi sáu ion O^{2-} (*Hình 1.2.*



Hình 1.2. Hình khối bát diện của TiO_2

Các mạng lưới tinh thể của rutile, anatase và brookite khác nhau bởi sự biến dạng của mỗi hình tám mặt và cách gắn kết giữa các octahedra. Hình tám mặt trong rutile là không đồng đều do đó có sự biến dạng orthorhombic (hệ trục thoi) yếu. Các octahedra của anatase bị biến dạng mạnh hơn, vì vậy mức đối xứng của hệ là thấp hơn hệ trục thoi. Khoảng cách Ti-Ti trong anatase lớn hơn trong rutile nhưng khoảng cách Ti-O trong anatase lại ngắn hơn so với rutile.

Những sự khác nhau trong cấu trúc mạng lưới dẫn đến sự khác nhau về mật độ điện tử giữa hai dạng thù hình rutile và anatase của TiO_2 và đây là nguyên nhân của một số sự khác biệt về tính chất giữa chúng. Tính chất và ứng dụng của TiO_2 phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc tinh thể các dạng thù hình và kích thước hạt của các dạng thù hình này. Chính vì vậy, khi điều chế TiO_2 cho mục đích ứng dụng thực tế cụ thể người ta thường quan tâm đến kích thước, diện tích bề mặt và cấu trúc tinh thể [95], [139].

Ngoài ba dạng thù hình tinh thể nói trên của TiO_2 , khi điều chế bằng cách thủy phân muối vô cơ của Ti^{4+} hoặc các hợp chất cơ titanium trong nước ở nhiệt độ thấp người ta có thể thu được TiO_2 ở dạng vô định hình. Tuy vậy, dạng này không bền, nếu để lâu trong không khí ở nhiệt độ phòng hoặc khi được đun nóng thì chuyển sang dạng anatase.

Trong các dạng thù hình của TiO_2 thì dạng anatase thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn các dạng còn lại.

1.2.1.2. Cơ chế quang xúc tác trên TiO_2

Trong hóa học, khái niệm xúc tác quang dùng để nói đến những phản ứng xảy ra dưới tác dụng đồng thời của chất xúc tác và ánh sáng, hay nói cách khác, ánh sáng chính là nhân tố kích hoạt chất xúc tác, giúp cho phản ứng xảy ra. Khái niệm xúc tác quang hóa dị thể được báo cáo đầu tiên vào năm 1964 bởi Doerffler và Hauffe khi họ tiến hành sự oxi hóa CO bằng chất xúc tác kẽm oxit có chiếu sáng [80]. Tuy nhiên, sự quan tâm lớn đến lĩnh vực xúc tác quang dị thể bắt đầu từ nghiên cứu của Fujishima và Honda vào năm 1972 [88] hứa hẹn sự tận dụng các vật liệu dựa trên TiO_2 cho sự lưu trữ và chuyển hóa năng lượng mặt trời. Một trong

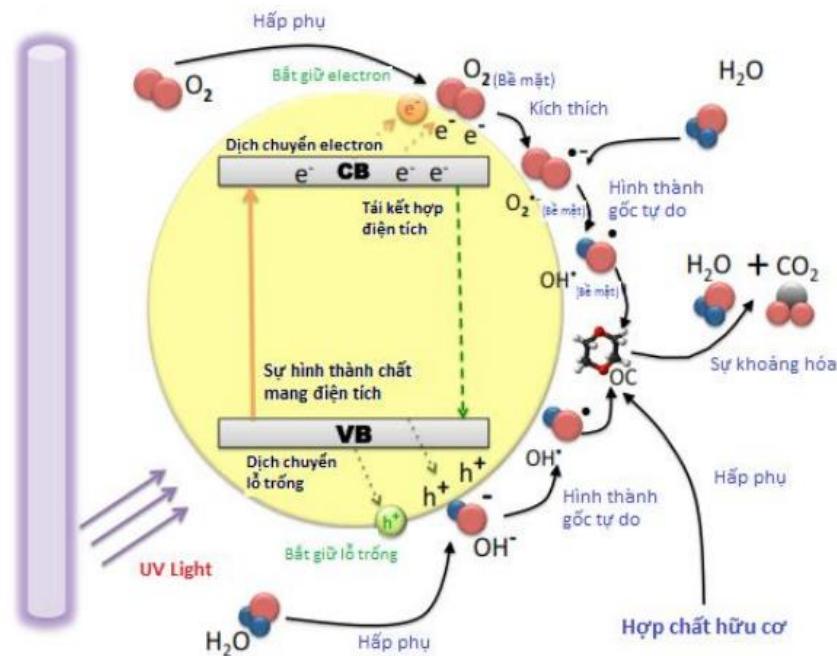
những nhà nghiên cứu sớm nhất đã tập trung vào sự phân hủy chất độc trong nước là Carey vào năm 1976 [62]. Ông đã báo cáo trong nghiên cứu của mình về việc loại bỏ chlorine trong polychlorobiphenyls (PCBs) bằng phản ứng xúc tác quang hóa, chứng tỏ rằng phản ứng xúc tác quang dị thể là một phương pháp mới giàu tiềm năng để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. Kể từ đó, sự phát triển của quá trình quang xúc tác để làm sạch nước đã và đang phát triển đáng kể.

Ngày nay, quang xúc tác được xem là kỹ thuật xanh và sử dụng phổ biến như là một sự thay thế đầy hứa hẹn cho các phương pháp hóa học truyền thống, vì nhiều ưu điểm nổi bật như: (i) sử dụng trực tiếp ánh sáng mặt trời để kích hoạt phản ứng quang xúc tác, (ii) phân hủy hoàn toàn hợp chất hữu cơ nên không gây ô nhiễm thứ cấp, (iii) khả năng tái sử dụng, và (iv) chi phí thấp. Trong năm 2015, hơn 5500 báo cáo về các ứng dụng quang xúc tác đã được công bố, tiếp tục cho thấy tầm quan trọng và các lợi ích nghiên cứu nổi bật của phương pháp xúc tác quang dị thể [217].

Theo lý thuyết vùng, cấu trúc điện tử của kim loại bao gồm một vùng với những orbital phân tử liên kết được điền đủ electron, được gọi là vùng hóa trị (Valence band - VB) và một vùng gồm những orbital phân tử liên kết còn trống electron, được gọi là vùng dẫn (Conduction band - CB). Khoảng cách năng lượng giữa hai vùng này được gọi là năng lượng vùng cấm E_g (Band gap energy). Sự khác nhau giữa chất dẫn điện, chất cách điện và chất bán dẫn chính là sự khác nhau về vị trí và năng lượng vùng cấm. Vật liệu bán dẫn là vật liệu có tính chất trung gian giữa vật liệu dẫn điện và cách điện, khi có một kích thích đủ lớn (lớn hơn năng lượng vùng cấm E_g) các electron trong vùng hóa trị của vật liệu bán dẫn có thể vượt qua vùng cấm nhảy lên vùng dẫn, trở thành chất dẫn điện có điều kiện. Những chất có E_g lớn hơn 3,5 eV là chất cách điện, ngược lại những chất có E_g thấp hơn 3,5 eV là chất bán dẫn.

Quá trình xúc tác quang hóa bắt đầu khi các chất bán dẫn hấp thụ các photon có năng lượng cao hơn hoặc bằng với năng lượng vùng cấm dẫn đến sự kích thích các electron từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB), tạo ra các cặp electron – lỗ trống quang sinh. Các electron và lỗ trống quang sinh này có thể kết hợp lại trên bề

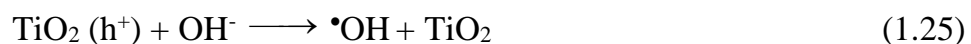
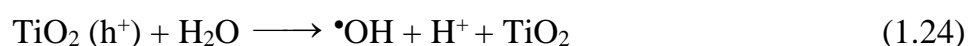
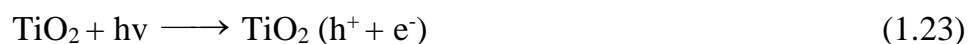
mặt vật liệu xúc tác bán dẫn hay trong khối các hạt bán dẫn kèm theo việc giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc di chuyển đến bề mặt nơi chúng có thể phản ứng với các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt của vật liệu bán dẫn. Các lỗ trống quang sinh có khả năng oxi hóa và các electron quang sinh có khả năng khử. Xúc tác quang là một quá trình bao gồm nhiều bước khác nhau và một số lượng lớn các phản ứng xảy ra theo chuỗi song song [110]. Hình 1.3 mô tả cơ chế phản ứng xúc tác quang tổng quát của TiO_2 dưới bức xạ tử ngoại, với sự hình thành các gốc và các cấu tử oxi hóa mạnh khác đã thúc đẩy sự phân hủy các ô nhiễm hữu cơ trong nước.

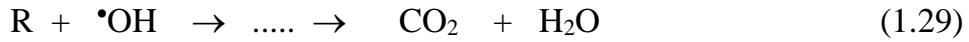
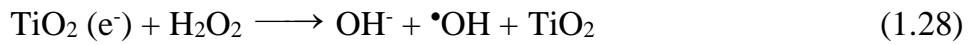


Hình 1.3. Sơ đồ cơ chế quang xúc tác của TiO_2 dạng anatase [110]

Cơ chế xúc tác quang dưới bức xạ UV bao gồm: (1) sự hình thành tiểu phân mang điện tích, (2) sự dịch chuyển điện tích, (3) sự bắt giữ điện tích, (4) sự tái kết hợp điện tích, và (5) các phản ứng xảy ra trên bề mặt xúc tác.

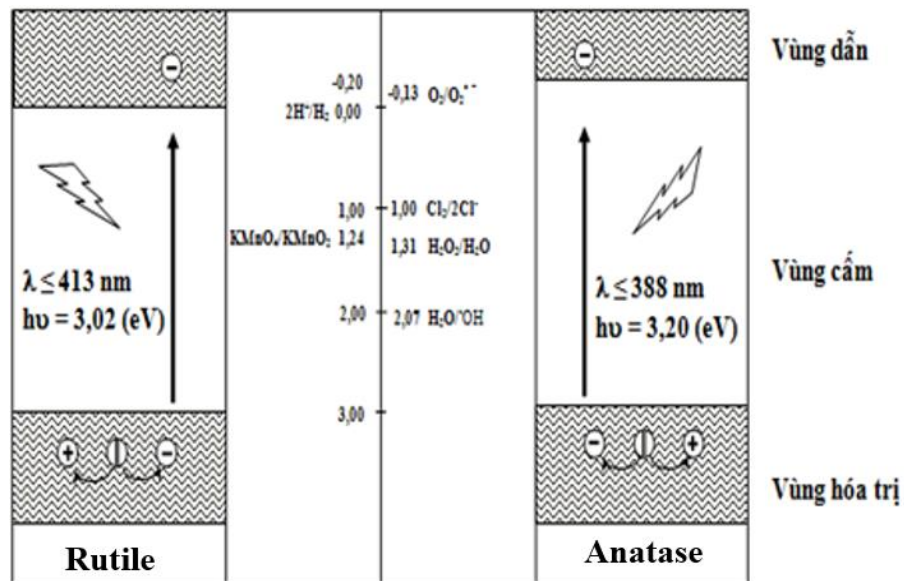
Cơ chế xảy ra như sau:





(R: các chất ô nhiễm hữu cơ)

Nhìn chung, hiệu quả của một chất xúc tác quang hóa phụ thuộc vào sự cạnh tranh của các quá trình chuyển hóa khác nhau trên bề mặt chung liên quan đến cặp lỗ trống - electron quang sinh và sự giảm hoạt hóa bởi sự tái hợp của các hạt mang điện tích này. Có nhiều yếu tố nội tại và bên ngoài đối với chất bán dẫn xúc tác quang ảnh hưởng đến quá trình động học và cơ chế của phản ứng xúc tác quang hóa trong môi trường nước. Pha tinh thể, bề mặt tinh thể tiếp xúc, kích thước tinh thể và sự có mặt của các chất thêm vào, tạp chất, chỗ trống, các trạng thái bề mặt khác nhau có thể được đưa vào các yếu tố nội tại. Trong khi đó môi trường xung quanh và các điều kiện quang xúc tác (pH của dung dịch, chất ô nhiễm và nồng độ ban đầu của nó, sự có mặt của các tạp chất trong hệ, cường độ ánh sáng, liều lượng chất xúc tác và tốc độ dòng chảy) được xem như là các yếu tố bên ngoài [86]. TiO_2 ở dạng anatase có hoạt tính quang hoá cao hơn hẳn rutile. Giảm đồ vùng năng lượng của anatase và rutile được chỉ ra ở Hình 1.4.



Hình 1.4. Giảm đồ năng lượng của anatase và rutile [175]

TiO₂ anatase có năng lượng vùng cấm là 3,2 eV, tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng ~ 388 nm. TiO₂ rutile có năng lượng vùng cấm là 3,0 eV tương đương với một lượng tử ánh sáng có bước sóng ~ 413 nm [175]. Giảm đồ trên cho thấy vùng cấm của TiO₂ anatase và rutile tương đối rộng và xấp xỉ bằng nhau cho thấy chúng đều có khả năng oxy hóa mạnh. Nhưng vùng dẫn của TiO₂ anatase cao hơn dải dẫn của TiO₂ rutile (khoảng 0,3 eV), ứng với một thế khử mạnh hơn, có khả năng khử O₂ thành $\cdot\text{O}_2^-$ còn dải dẫn của TiO₂ rutile chỉ ứng với thế khử nước thành khí hydro. Do vậy, TiO₂ cấu trúc anatase có tính hoạt động mạnh hơn.

1.2.1.3. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

Trên thế giới, công nghiệp chất màu TiO₂ là động lực chủ yếu của ngành khai thác sa khoáng, tiêu thụ lượng lớn nhất Ilmenite và leucosene (4,77 triệu tấn/năm), rutile (417 nghìn tấn/năm), xỉ titanium (2, 7 triệu tấn/năm). Khoảng 94% TiO₂ được sản xuất để làm chất màu trắng trong sơn, chất dẻo, giấy. *Hãng Altair Technologies* có cơ sở ở Nevada là một trong những cơ sở tiên phong phát triển các hạt nano. Hãng đã đăng ký bằng sáng chế quá trình sản xuất TiO₂ kích thước nano vào năm 2002 và đã sản xuất sản phẩm chất màu TiO₂ nano. Hiện nay hãng Altair đang phát triển những vật liệu nano đặc biệt, có những ứng dụng tiềm năng trong ngành dược, xử lý môi trường, ắc quy cao cấp, pin nhiên liệu, sơn phun bằng gia nhiệt. Nhà sản xuất lớn nhất, *hãng Ishihara Sangyo Kaisha (Nhật Bản)* cũng đa dạng hóa các sản phẩm với độ siêu mịn khác nhau cho các ứng dụng điện tử, xúc tác và mỹ phẩm [45].

Sau khi hiệu ứng phân hủy quang hóa trong nước trên điện cực TiO₂ được phát hiện bởi A. Fujishima và Honda [88] vào năm 1972, quá trình xúc tác quang bắt đầu được quan tâm nghiên cứu rộng rãi, trong đó đặc biệt là vấn đề xử lý nước và không khí bị ô nhiễm bởi các hợp chất hữu cơ và vô cơ. Tính đến năm 1981 [164], tỉ lệ số lượng các bằng sáng chế về xử lý không khí lớn hơn tổng của các bằng sáng chế về xử lý nước và chế tạo bề mặt tự làm sạch.

Từ năm 2007 đến năm 2020 (cho đến tháng 3/2020) đã có 626 bài báo có nội dung liên quan đến chất xúc tác quang TiO₂ phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ được

xuất bản [68]. Các mảng nghiên cứu liên quan đến chất xúc tác quang TiO_2 phân hủy các chất ô nhiễm có thể nhắc đến như: Những nghiên cứu cung cấp cái nhìn sâu sắc về chất xúc tác TiO_2 pha tạp phi kim, kim loại chuyển tiếp để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ [84], [114], [154]. Các nghiên cứu về các chất mang TiO_2 như đất sét, ống nano, ống nano carbon nhiều vách [114], [131], [186], [196]. Một số nghiên cứu khác nhằm mục đích tóm tắt tất cả các cấu trúc và đặc tính của TiO_2 biến tính [188], [199]. Hay những nghiên cứu mô tả các thông số ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 [58], [120].

Tại Việt Nam, nhiều cơ sở nghiên cứu khoa học như Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Trường Đại học Khoa học tự nhiên (Đại học Quốc gia Hà Nội), Viện Công nghệ Xạ hiem (Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam), Trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP.HCM... đã tổ chức nghiên cứu điều chế, ứng dụng nano TiO_2 trong các lĩnh vực khác nhau và thu được một số kết quả đáng quan tâm [19].

Trong các công trình nghiên cứu đã được công bố, phần lớn các tác giả đều tập trung vào khảo sát chi tiết các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc, kích thước hạt TiO_2 , từ đó xác định các điều kiện thích hợp cho quy trình điều chế TiO_2 hoặc hỗn hợp oxit chứa TiO_2 nano từ các nguyên liệu ban đầu là muối vô cơ titanium hoặc các alkoxyde [9], [25], [26], [28], [34]. Bên cạnh đó, cũng có nhiều công trình nghiên cứu đi từ nguồn nguyên liệu khoáng sản Ilmenite. Các nghiên cứu này không chỉ tập trung điều chế TiO_2 nano ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau mà còn đi sâu vào cả quá trình phân hủy quặng Ilmenite để nâng cao hiệu quả thu hồi titanium [15], [24], [38]. Về lĩnh vực ứng dụng sản phẩm, phần lớn các tác giả đều thử nghiệm sử dụng TiO_2 nano với mục đích xử lý môi trường theo các phương pháp khác nhau. Tại Viện Vật lý, các nhà khoa học đã nghiên cứu chế tạo thành công sơn xúc tác TiO_2 từ TiO_2 nano của Nhật Bản; tạo ra lớp màng mỏng TiO_2 trong suốt, có độ dày từ vài chục đến vài trăm nanomet trên bề mặt vật liệu có tác dụng diệt khuẩn, phân hủy bụi, rêu mốc và khí thải độc hại nhờ tác động của tia cực tím trong ánh sáng

mặt trời, oxy, hơi nước trong không khí. Sản phẩm được thử nghiệm bằng cách phun phủ trên bề mặt vật liệu (gạch men, kính các loại, gương kính trong khu vệ sinh, trên cửa sổ, xe ô tô, tường nhà,...) ở nhiệt độ phòng [13]. Ngoài tác dụng trên, nhờ vào tính năng siêu ưa nước, lớp màng còn có tác dụng tự làm sạch đồng thời chống tạo giọt nước trên bề mặt vật liệu.

Tại Khoa Hóa học (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội), vật liệu TiO_2 được điều chế từ quặng Ilmenite Bình Định bằng tác nhân hydrofluoric acid và TiO_2 biến tính lưu huỳnh. Vật liệu được dùng trong phản ứng phân hủy methylene blue dưới ánh sáng khả kiến và đạt được kết quả nhất định [22], [156]. Tại Viện Hàn lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam, các công trình nghiên cứu ứng dụng TiO_2 nano được thực hiện trong các lĩnh vực xử lý nước, nước thải, đặc biệt là nước thải của các bãi chôn lấp và xử lý rác nhằm diệt khuẩn cũng như loại bỏ một số yếu tố độc hại. Kết quả nghiên cứu xử lý nước rỉ của bãi rác Nam Sơn nhằm giải quyết vấn đề ảnh hưởng của rác thải đến môi trường do Nguyễn Xuân Nguyên chủ trì thực hiện đã được công bố trên tạp chí khoa học chuyên ngành [31], [32]. Tại Đại học Bách khoa Hà Nội, các nghiên cứu về TiO_2 nano được thực hiện theo hướng biến tính pha tạp bằng các nguyên tố như Fe, La, Cu, N,... tạo ra các màng quang xúc tác tự làm sạch bề mặt vật liệu ceramic, màng siêu ưa nước chống sương mù hoặc nano TiO_2 làm xúc tác quang hóa phân hủy methylene blue [29], [28], [34]. Tại Trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh, TiO_2 nano được nghiên cứu ứng dụng xử lý các hợp chất dễ bay hơi [42]. Tất cả các công trình này cũng như các công trình trên thế giới đa phần mới chỉ mang tính định tính, so sánh đối chứng chứ chưa đi sâu vào nghiên cứu cơ bản, nhất là về động học của các quá trình quang hóa xúc tác và các phản ứng AOPs. Tại Viện Hóa học Công nghiệp (nay là Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam), việc nghiên cứu sản xuất bột màu TiO_2 đã được bắt đầu từ năm 1965 theo phương pháp phân hủy quặng Ilmenite bằng sulfuric acid và hydrochloric acid; kết quả nghiên cứu đến nay vẫn còn những giá trị nhất định [37], [38]. Viện cũng đã thiết kế và lắp đặt dây chuyền sản xuất đồng bộ ở quy

mô pilot tại nhà máy hóa chất Đức Giang và nhà máy hóa chất Việt Trì để sản xuất TiO_2 theo phương pháp phân hủy quặng bằng hydrochloric acid với thiết bị phản ứng có dung tích 65 lít. Sản phẩm TiO_2 được ứng dụng để làm chất màu [37]. Song việc sản xuất thử nghiệm đang vào thời điểm xóa bao cấp, bắt đầu giai đoạn kinh tế thị trường nên không cạnh tranh được với sản phẩm cùng loại của Trung Quốc. Tuy nhiên, các công trình nghiên cứu về TiO_2 vẫn tiếp tục được các nhà khoa học trong viện duy trì. Năm 2005, với đề tài nghiên cứu cấp Bộ (do Phạm Đỗ Thanh Thùy chủ trì), Viện đã tổ chức nghiên cứu điều chế TiO_2 từ quặng Ilmenite Thừa Thiên- Huế theo phương pháp sulfuric acid [38], kết quả nghiên cứu đã được nghiệm thu và được tập hợp làm dữ liệu khoa học cho việc lập dự án khả thi về chế biến sâu quặng titanium tại Việt Nam. Kế tiếp công trình này, từ sản phẩm trung gian titanyl sulfate nhóm các nhà khoa học của Viện do Nguyễn Bá Xuân cùng Mai Tuyên chủ trì đã tiến hành nghiên cứu cơ chế và các điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu nano TiO_2 dạng anatase dùng làm xúc tác quang hóa. Công nghệ nghiên cứu đi theo phương pháp thủy phân dung dịch titanyl sulfate để tạo ra titanium hydroxide rồi phối trộn với phụ gia NH_4NO_3 , tiếp đó nung phân hủy theo chương trình dựng sẵn ở nhiệt độ $250 \div 700$ °C. Sản phẩm TiO_2 thu được có cấu trúc dạng anatase với cỡ hạt $12 \div 50$ nm. Sản phẩm này đã được thử nghiệm và cho thấy có hoạt tính xúc tác quang hóa trong phản ứng phân hủy thuốc trừ sâu 666 cao hơn so với mẫu xúc tác P25 của Đức [45]. Mẫu sản phẩm nano TiO_2 cũng được thử nghiệm để điều chế xúc tác quang hóa trong phản ứng phân hủy glucose trên nền chất mang là thủy tinh xốp Borsilicat [46]. Năm 2008, đề tài cấp Bộ Công thương “Nghiên cứu công nghệ sản xuất muối kép titan-nhôm-amino dùng trong công nghệ thuộc da” do Nguyễn Huy Phiêu làm chủ trì đã mở ra một hướng ứng dụng mới cho sản phẩm chứa titanium được điều chế từ quặng Ilmenite Hà Tĩnh. Cũng trong công trình nghiên cứu này lần đầu tiên tại Việt Nam nhóm tác giả đã đề cập và ứng dụng phương pháp phân hủy quặng Ilmenite bằng amonium fluoride để điều chế ra hợp chất titanium [33]. Vũ Thị Thu Hà (Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam) và cộng sự

nghiên cứu điều chế xúc tác TiO_2 có cấu trúc anatase với kích thước vài nanomet. Hoạt tính quang xúc tác đã được nghiên cứu dựa trên phản ứng phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường có trong nước thải của xưởng sản xuất thuốc bảo vệ thực vật, các nhà máy sản xuất chất giặt rửa và mỹ phẩm. Kết quả nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm cho thấy dưới tác dụng của năng lượng mặt trời, chỉ tiêu COD của nước thải đã giảm xuống dưới 50 mg/L đạt tiêu chuẩn nước thải loại A; trong khi chỉ số này ở nước chưa qua xử lý là $250 \div 350$ mg/L [1], [16], [18]. Bên cạnh đó, lĩnh vực xúc tác cho công nghệ lọc hóa dầu Vũ Thị Thu Hà cũng đã có nhiều công trình nghiên cứu và ứng dụng nano TiO_2 làm vật liệu xúc tác [8], [17]. Nhóm nghiên cứu của Phan Đình Tuấn tại Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh đóng góp vào việc hình thành một công nghệ hoàn thiện chế biến titanium từ nguồn sa khoáng ven biển Việt Nam, điều chế và biến tính vật liệu TiO_2 làm vật liệu quang xúc tác thông qua sự phân hủy methylene blue [4], [101]. Sự ra đời của các sản phẩm mới trên cơ sở các thành tựu nghiên cứu khoa học sẽ giúp đáp ứng tốt hơn yêu cầu của cuộc sống và của công nghiệp, phục vụ tốt hơn nhu cầu phát triển cũng như đời sống. Đặc biệt, hiện nay, 100% sản phẩm titanium (TiO_2 , thép không gỉ) đều nhập ngoại, trong khi đó nguyên liệu titanium của Việt nam rất dồi dào. Sự phát triển thành công công nghệ titanium sẽ giúp cho trình độ chế biến sa khoáng biển của Việt nam nâng lên một bước, tiến tới hoàn toàn làm chủ công nghệ này cũng như các công nghệ có liên quan (ví dụ zircon). Với sự ra đời của các sản phẩm mới TiCl_4 và TiO_2 , những nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực (sản xuất titanium kim loại, sản xuất pigment cho nhựa, cao su, mực in, sơn,...) có thể triển khai rộng rãi, tạo thêm cơ hội việc làm và thu nhập cho người lao động.

Với mong muốn kế thừa, phát huy nhiều hơn nữa việc điều chế vật liệu có hoạt tính quang xúc tác tốt ứng dụng xử lý nước thải trong thực tế, chúng tôi đã lựa chọn tiền chất là quặng Ilmenite Bình Định để tổng hợp vật liệu xúc tác quang TiO_2 .

1.2.2. Vật liệu TiO₂ biến tính

1.2.2.1. Giới thiệu chung về vật liệu TiO₂ biến tính

Những ứng dụng quan trọng của vật liệu TiO₂ kích thước nano chính là nhờ khả năng quang xúc tác dưới ánh sáng tử ngoại. Tuy nhiên, hiệu suất của quá trình quang xúc tác này đôi khi bị ngăn cản bởi độ rộng vùng cấm của chúng. Vùng cấm của TiO₂ nằm giữa vùng UV (3,0 eV đối với pha rutile và 3,2 eV đối với pha anatase), vùng cấm rộng do đó chỉ hoạt động khi hấp thụ tia UV, mà tia UV chỉ chiếm 4-5% năng lượng ánh sáng mặt trời [167]. Do đó, một trong những hướng cải tiến hiệu suất quang xúc tác của TiO₂ là tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến, tức là thu hẹp năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO₂.

Mặt khác, theo cơ chế của phản ứng quang xúc tác, hiệu suất của phản ứng bị cản trở bởi sự tái tổ hợp các electron và các lỗ trống quang sinh. Để tăng hiệu suất của phản ứng quang xúc tác cần phải tăng tốc độ di chuyển của các electron và các lỗ trống ra bề mặt. Như vậy, mục đích của sự biến tính TiO₂ là:

- Giảm năng lượng vùng cấm của TiO₂ về vùng ánh sáng khả kiến – vật liệu thể hiện hoạt tính quang xúc tác ngay cả khi chiếu ánh sáng khả kiến lên bề mặt.
- Tạo các “bẫy điện tích” để giảm sự tái kết hợp của các electron và lỗ trống.
- Tăng tốc độ di chuyển electron từ đó tăng hiệu suất lượng tử của phản ứng quang hóa.

Có rất nhiều cách khác nhau giúp đạt được mục đích này. Một trong những phương pháp được sử dụng nhiều nhất đó là ghép TiO₂ với một chất bán dẫn khác có độ rộng vùng cấm phù hợp hay biến tính TiO₂ với một số nguyên tố kim loại, phi kim nhằm tăng cường khả năng hấp thụ quang [123].

Hiện nay, nhiều nghiên cứu tiến hành ghép TiO₂ với một chất bán dẫn khác có vùng cấm hẹp hơn nhưng có đáy vùng dẫn cao hơn vùng dẫn của TiO₂ với mong muốn cải thiện hiệu suất hấp thụ năng lượng mặt trời của TiO₂, đồng thời điện tử sinh ra trên vùng dẫn của chất bán dẫn có vùng cấm hẹp hơn sẽ có thể di chuyển sang vùng dẫn của TiO₂, nhờ đó giảm khả năng tái kết hợp của cặp điện tử lỗ trống. Các chất bán dẫn thường được sử dụng có thể kể đến như: SnO₂, ZnO, CdS, Bi₂S₃,

MoS₂, WS₂,... Shi và cộng sự [182] đã kết hợp TiO₂ với CdS, kết quả cho thấy đã mở rộng khả năng hấp thụ năng lượng mặt trời sang vùng ánh sáng nhìn thấy (550 nm), cải thiện hiệu suất phân hủy rhodamine B và methyl orange. Trong khi đó Li và cộng sự [133] đã chỉ ra rằng việc kết hợp đồng thời CdS, CdSe, ZnS và TiO₂ không những có thể cải thiện khả năng hấp thụ quang của vật liệu mà còn làm tăng độ bền vật liệu. Ngoài ra, Huang và cộng sự [100] đã chỉ ra rằng việc kết hợp CdS với TiO₂ giúp cải thiện rõ rệt khả năng xúc tác quang của vật liệu thông qua sự phối hợp năng lượng vùng cấm, tuy nhiên các hạt nano này dễ dàng kết hợp (tạo dạng khối) ảnh hưởng đến khả năng xúc tác quang của vật liệu.

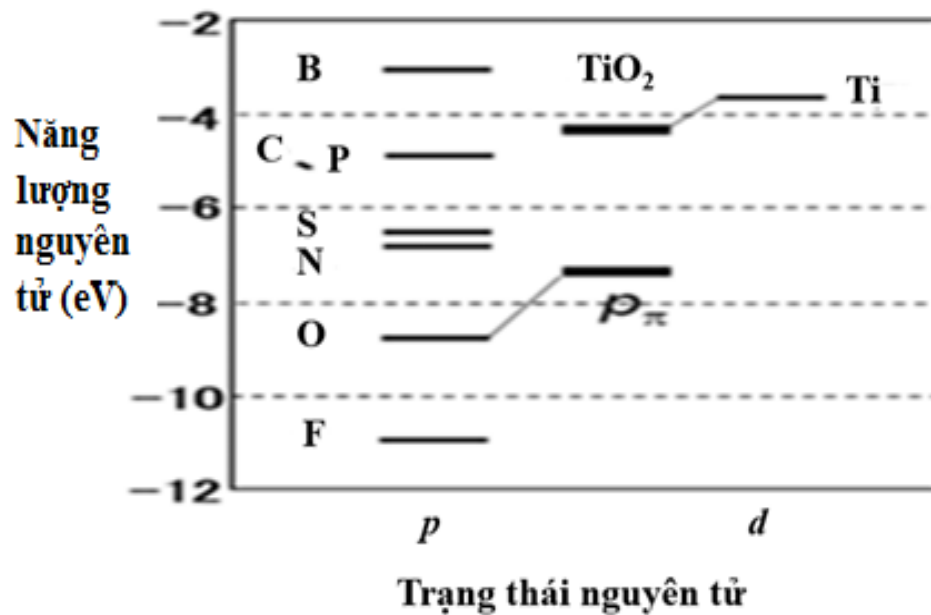
Bên cạnh đó, vật liệu nano TiO₂ pha tạp kim loại cũng được nghiên cứu nhiều, dựa theo phương pháp tổng hợp có thể chia thành ba loại: hóa ướt, xử lý nhiệt độ cao và cấy ghép ion vào trong vật liệu nano TiO₂. Một số nghiên cứu pha tạp các kim loại quý như platin đã làm giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu [192] hay bạc để làm giảm tốc độ tái tổ hợp giữa cặp electron - lỗ trống quang sinh [57] và thậm chí pha tạp cả vàng tạo ra các khuyết tật trên bề mặt vật liệu, nâng hiệu suất xúc tác lên gấp 2 lần so với vật liệu không pha tạp [64]. Việc pha tạp các nguyên tố hay ion kim loại chuyển tiếp như Fe, Cr, Co, V, W, Cu, Nd, Ce, Zr, Sn,... các kim loại kiềm: Na, K, Li cũng đang thu hút rất nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu. Tuy nhiên, hiệu quả của việc pha tạp kim loại vào vật liệu nano TiO₂ vẫn còn là một vấn đề nóng, gây nhiều tranh cãi [73]. Việc pha tạp các kim loại phức tạp do sự không ổn định nhiệt, sự gia tăng các tâm tái tổ hợp, các tiền chất biến tính không thể hòa tan, hay tiền chất tập trung trên bề mặt vật liệu hơn là vào mạng tinh thể,...

Thêm nữa, vật liệu TiO₂ còn được biến tính bởi nhiều nguyên tố phi kim [48], [67], [107], [127], [136], [198] như C, P, N, S,... Kết quả cho thấy có sự chuyển dịch bước sóng hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến, đồng thời có sự thay đổi cấu trúc tinh thể, năng lượng vùng cấm giảm, hoạt tính quang xúc tác tăng.

1.2.2.2. Cơ sở biến tính TiO₂ bằng C, N, S

Quá trình pha tạp các nguyên tố phi kim như nitrogen, sulfur, carbon, fluor, iod và phosphorus vào TiO₂ được nghiên cứu ngày càng rộng rãi do khả năng quang

hóa tương đối cao và tính chất quang điện của chúng. So với sự pha tạp các nguyên tố kim loại vào TiO_2 , các nguyên tố phi kim có thể làm giảm khả năng tái tổ hợp của các chất mang điện tích, thu hẹp đáng kể năng lượng vùng cấm hoặc thay thế nguyên tử oxy trong mạng tinh thể TiO_2 , do đó làm cải thiện hoạt tính quang xúc tác. Thêm vào đó, ở trạng thái pha tạp, sự chèn mức năng lượng có thể được hình thành từ bờ hóa trị của các nguyên tử phi kim pha tạp (Hình 1.5) tạo ra các bẫy giúp phân tách hiệu quả electron và lỗ trống [152].



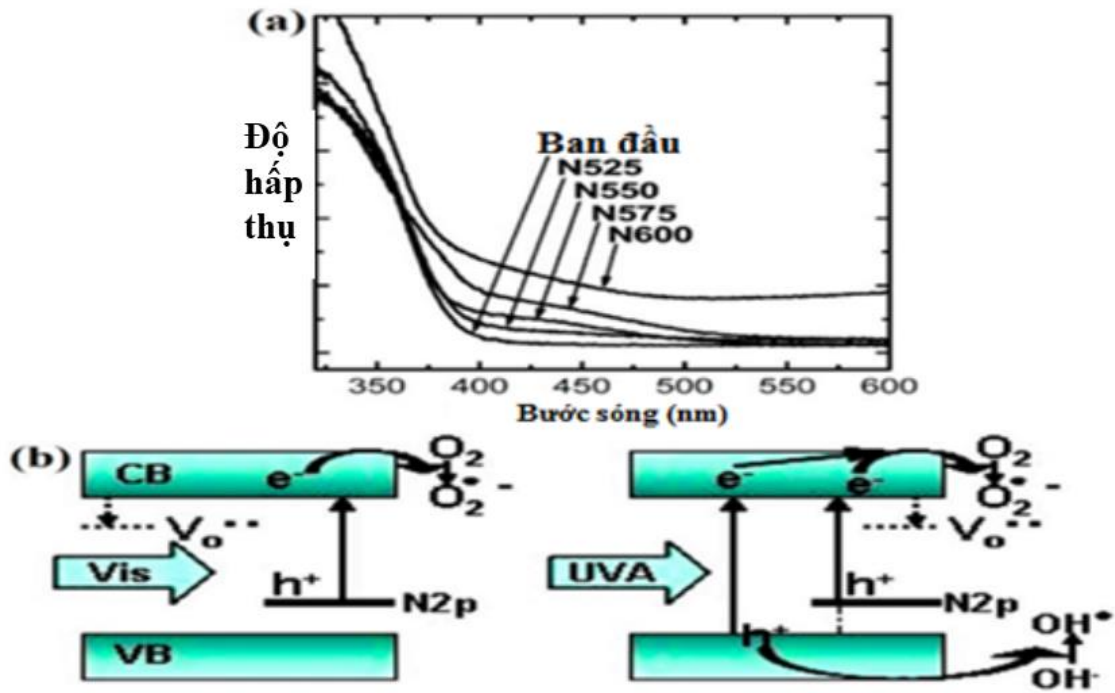
Hình 1.5. So sánh trạng thái năng lượng 2p giữa các phi kim. Năng lượng vùng cấm của TiO_2 được hình thành giữa trạng thái $\text{O}2p\pi$ và $\text{Ti}3d$ [53]

Năm 2001, vật liệu nano TiO_2 pha tạp N được công bố lần đầu tiên bởi Asahi và cộng sự, khởi xướng một làn sóng nghiên cứu liên quan đến xúc tác quang biến tính bởi phi kim [54]. Trong một nghiên cứu tương tự, Zhao và cộng sự [226] đã công bố rằng các ống nano TiO_2 pha tạp N có hoạt tính cao có thể khử CO_2 . Mặc dù cấu trúc hình ống có diện tích bề mặt lớn hơn nên chứa nhiều tâm hoạt động bề mặt hơn nhưng sự pha tạp nguyên tố nitơ đóng góp nhiều hơn vào việc cải thiện hoạt động xúc tác quang. Một sự dịch chuyển đỏ trong sự hấp thụ ánh sáng xảy ra do các nguyên tử N thay thế các nguyên tử O trong mạng tinh thể TiO_2 , do đó làm giảm năng lượng vùng cấm và dẫn đến hoạt tính quang xúc tác cao hơn ~ 4 lần so với ống

nano TiO₂ tinh khiết. Theo Lin và cộng sự [138] đã pha tạp C vào TiO₂ bằng phương pháp sol-gel từ titanium n-butoxide và glucose. Kết quả chỉ ra rằng các nguyên tử C được chèn vào các vị trí khe hở của mạng tinh thể TiO₂ hoặc tồn tại dạng nhóm cacbonat trên bề mặt TiO₂. Sự hình thành các nhóm cacbonat là nguyên nhân kéo dài độ hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Irie và cộng sự [103] đã tổng hợp TiO₂ pha tạp N bằng cách nung bột TiO₂ với dòng khí NH₃, kết quả các nguyên tử N đã thay thế nguyên tử oxi trong mạng tinh thể TiO₂, do đó làm hẹp năng lượng vùng cấm và hiệu quả phân hủy 2-propanol dạng khí dưới ánh sáng nhìn thấy được cải thiện đáng kể. TiO₂ pha tạp S với diện tích bề mặt lớn được tổng hợp bởi Li và cộng sự bằng cách xử lý TiO₂ tinh khiết, sử dụng vật liệu phân hủy methylene blue dưới ánh sáng nhìn thấy. Nguyên tử S với bán kính nguyên tử lớn nên khó pha tạp vào mạng tinh thể TiO₂, nhưng phổ quang điện tử tia X (XPS) đã chỉ ra sự tồn tại của liên kết S-Ti-O. Những liên kết này được xem như là các khuyết tật tinh thể có khả năng hoạt động như các bẫy electron và giảm sự tái tổ hợp [97].

Mặc dù, có nhiều ion phi kim khác nhau được sử dụng trong pha tạp TiO₂, nhưng N vẫn là một nguyên tố được sử dụng rộng rãi nhất để biến đổi cấu trúc điện tử và mở rộng sự hấp thụ ánh sáng đến vùng khả kiến [166]. Tuy nhiên, các nhà nghiên cứu vẫn chưa đi đến một kết luận chung về cơ chế của sự tăng cường hoạt tính nhờ pha tạp N. Theo lý thuyết, không khó để tìm thấy các nghiên cứu nói rằng không chỉ nồng độ pha tạp mà vị trí pha tạp trong mạng tinh thể TiO₂ (dạng bột hoặc dạng khối, thay thế và chèn) cũng sẽ ảnh hưởng đến thuộc tính xúc tác quang [51], [147]. Trong trường hợp vật liệu nano TiO₂ pha tạp N, một số nhà nghiên cứu tin rằng sự thay thế của O²⁻ bằng N³⁻ với nồng độ chất pha tạp cao làm nâng cao bờ vùng hóa trị, dẫn đến sự thu hẹp năng lượng vùng cấm theo mong muốn [202], [210]. Tuy nhiên, những nghiên cứu khác cho rằng sự pha tạp của N sẽ tạo ra các chỗ trống oxy trong TiO₂ và sự tăng cường hấp thụ ánh sáng nhìn thấy có liên quan đến sự thay đổi cục bộ trong vùng cấm thay vì tin rằng việc đưa N vào mạng TiO₂ có thể làm giảm vùng cấm như trong Hình 1.6 [206]. Tương tự đối với nguyên tố lưu huỳnh, Ohno [158] đã tổng hợp thành công chất xúc tác S-TiO₂ sử dụng

phương pháp cấy ghép ion sử dụng làm xúc tác quang phân hủy methylene blue dưới ánh sáng nhìn thấy. Tác giả đã chỉ ra rằng S được cấy vào TiO_2 như một anion và thay thế oxi trong mạng lưới TiO_2 . Tuy nhiên, theo Y. Liu và cộng sự [143] đã nghiên cứu thấy rằng S được đưa vào như cation S^{4+} và thay thế ion Ti trong mạng lưới TiO_2 .



Hình 1.6. (a) Phổ UV-Vis DRS của TiO_2 pha anatase trước và sau khi xử lý nhiệt trong dòng khí amoniac ở các nhiệt độ khác nhau và (b) sự dịch chuyển điện tích trong TiO_2 pha tạp N trong vùng ánh sáng nhìn thấy và vùng UV [206].

Ngoài ra, nhiều công trình đã chứng minh rằng việc sử dụng thiourea làm tác nhân pha tạp không chỉ giúp đưa nguyên tố N vào mạng tinh thể TiO_2 , mà còn có thể đưa 2 nguyên tố, thậm chí cả 3 nguyên tố N, C, S vào cấu trúc của vật liệu [195]. Một số nghiên cứu biến tính TiO_2 sử dụng thiourea làm tác nhân pha tạp đáng chú ý như trong *Bảng 1.6*.

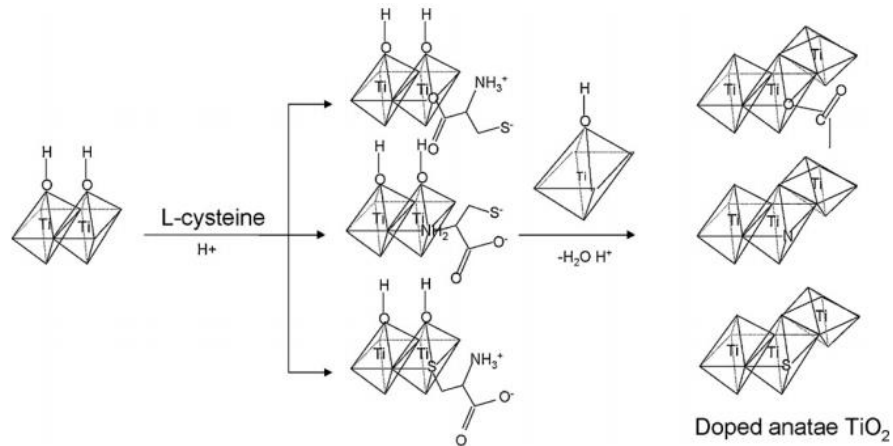
Bảng 1.6. Một số nghiên cứu biến tính dùng tác nhân pha tạp thiourea

Nguyên tố pha tạp	Nguyên liệu	Phương pháp điều chế	Đặc điểm và ứng dụng của vật liệu	Tài liệu tham khảo
N	Dung dịch titanium alkoxide + thiourea	Phương pháp sol - gel	- Pha anatase với kích thước tinh thể trung bình khoảng 35 nm. - Ứng dụng phân hủy methylene blue	[189]
S	Dung dịch TiCl ₄ + thiourea	Phương pháp thủy phân trong môi trường acid	- Kích thước tinh thể trung bình là 14 nm. - Diện tích bề mặt riêng là 40,47 m ² /g - Ứng dụng phân hủy phenol	[142]
N, S	Dung dịch titanium(IV) fluoride (TiF ₄) + thiourea	Phương pháp nhiệt dung môi (Tert-butanol)	- Diện tích bề mặt riêng là 73,8 m ² /g - Ứng dụng phân hủy methylene Blue và vi khuẩn <i>E.coli</i>	[184]
C, S	Dung dịch tetrabutyl titanate + thiourea + urea.	Phương pháp sol - gel	- Kích thước tinh thể trung bình là 25 nm. - Ứng dụng phân hủy 4-chlorophenol	[194]
C, N, S	Dung dịch titanium isopropoxide + thiourea	Phương pháp thủy phân	- Kích thước tinh thể trung bình là 3,8 đến 5,8 nm. - Diện tích bề mặt riêng là 83,97 m ² /g - Ứng dụng phân hủy thuốc trừ sâu isoproturon	[169]
C, N, S	Dung dịch butyl titanate + thiourea	Phương pháp sol - gel	- Kích thước tinh thể trung bình là 17,03 nm. - Diện tích bề mặt riêng là 69,93 m ² /g - Ứng dụng phân hủy Cr(VI)	[127]

Bên cạnh đó, vật liệu TiO₂ pha tạp 3 nguyên tố C, N, S được tổng hợp từ nhiều nguồn tiền chất khác nhau được báo cáo trong hàng loạt các công trình khoa học. Điển hình, nhóm nghiên cứu của Minghua Zhou và cộng sự [228] đã điều chế tinh thể bột nano TiO₂ biến tính đồng thời C, N, S có hoạt tính quang xúc tác cao dưới ánh sáng nhìn thấy được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản đó là phản ứng trong pha rắn. Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá bằng quá trình oxy hóa quang xúc tác của formaldehyd dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy trong không khí. Kết quả cho thấy các hoạt tính quang xúc tác của bột TiO₂ đồng pha tạp đã được cải thiện. Bột TiO₂ đồng pha tạp C, N, S thể hiện sự hấp thụ mạnh hơn trong vùng UV gần và vùng ánh sáng nhìn thấy với sự dịch chuyển đỏ trong quá trình chuyển đổi vùng cấm. Khi tỷ lệ mol của CS (NH₂)₂ với TiO₂ (được điều chế bằng cách thủy phân Ti(OC₄H₉)₄ trong nước cất) bằng 3 thì hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy của mẫu pha tạp lớn hơn khoảng 6 lần so với bột Degussa P25 và bột TiO₂ chưa pha tạp. Hoạt tính cao mẫu pha tạp là do kết quả hiệu ứng hiệp trợ (synergetic) của sự hấp thụ mạnh ở gần vùng UV và vùng ánh sáng khả kiến, sự chuyển dịch đỏ ở bờ hấp phụ và hai pha cấu trúc của mẫu TiO₂ pha tạp và không pha tạp.

Theo Ao và cộng sự [52] vật liệu mao quản trung bình TiO₂ biến tính đồng thời C, N, S bằng phương pháp sol-gel kết hợp với chất hoạt động bề mặt cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) như một tác nhân định hướng cấu trúc. Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá bằng sự phân hủy thuốc nhuộm Reactive Brilliant Red X-3B trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy điều chế titanium có cấu trúc mao quản trung bình dễ bị kích thích và hấp thụ mạnh hơn trong vùng ánh sáng khả kiến với sự dịch chuyển đỏ ở bờ hấp phụ. Vật liệu thu được có hoạt tính quang xúc tác mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Hoạt tính quang xúc tác cao là do tác động cộng hưởng của diện tích bề mặt lớn, sự dịch chuyển đỏ ở bờ hấp thụ, sự hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến và hỗn hợp cấu trúc pha của vật liệu. Một nghiên cứu khác đã điều chế tinh thể nano TiO₂ biến tính C, N, S. chế bằng phương pháp thủy nhiệt với sự có mặt của phân tử sinh học L- cysteine không những là tiền

chất chứa carbon, sulfur và nitrogen mà còn có tác dụng điều chỉnh pha tinh thể và hình thái học của vật liệu [208].



Hình 1.7. Minh họa cơ chế có thể hình thành của TiO_2 đồng pha tạp C, N, S chứa các hạt ở pha anatase trong sự có mặt của L – cysteine [208]

Kết quả của nghiên cứu cho thấy S đi vào mạng TiO_2 bằng cách thay thế các nguyên tử oxy, N tồn tại ở hai dạng N-Ti-O và Ti-O-N và hầu hết C tạo thành một lớp hỗn hợp của các nhóm carbonat lắng đọng trên bề mặt của hạt nano TiO_2 . Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu được thử nghiệm trong không khí bằng hệ mô phỏng với tốc độ dòng dưới ánh sáng mặt trời trong việc loại bỏ NO. Kết quả là các mẫu TiO_2 biến tính có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn TiO_2 P25 thương mại và TiO_2 không biến tính. Điều này là do mẫu TiO_2 biến tính hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến và làm hẹp khoảng cách vùng cấm.

Nghiên cứu của Anil và cộng sự [169] vật liệu TiO_2 biến tính bởi C, N, S (TCNS) được điều chế bằng phương pháp thủy phân sử dụng tiền chất là titan isopropoxide, thiourea và ancol isopropyl hỗn hợp khuấy trong 6 giờ, sấy ở 80°C trong 12 giờ thu được sản phẩm rắn nung ở 400°C trong không khí. Với pha tinh thể thu được là pha anatase, vật liệu có kích thước nano nên cải thiện đáng kể về các hoạt tính quang xúc tác cho sự phân hủy quang xúc tác của thuốc trừ sâu isoproturon trong dung dịch nước.

Theo Lin và cộng sự [136] TiO_2 đồng pha tạp C, N, S có dạng hình cầu rỗng có đường kính trung bình khoảng 200 nm và độ dày lớp khoảng 20 nm. Các quả cầu

rõng TiO₂ đồng pha tạp thể hiện sự hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến, khoảng cách vùng cấm của TiO₂ được thu hẹp bằng sự xen phủ của obitan O_{2p} với các obitan C_{2p}, N_{2p} và S_{3p}, làm tăng hoạt tính quang xúc tác trên sự đánh khả năng phân hủy thuốc nhuộm X-3B (Reactive Brilliant Red dye, C.I. reactive red 2) trong dung dịch nước dưới ánh sáng nhìn thấy được ($\lambda > 420$ nm).

Nhìn chung, các công trình nghiên cứu tổng hợp đều đi từ các tiền chất chứa titanium khác nhau song vật liệu TiO₂ biến tính C, N, S được điều chế từ nguồn quặng tự nhiên Ilmenite và thiourea bằng phương pháp thủy nhiệt thì chưa được nghiên cứu. Trong đề tài này, chúng tôi điều chế vật liệu đi từ nguồn khoáng vật tự nhiên với mong muốn sẽ giảm được chi phí tổng hợp và hy vọng tạo ra vật liệu quang xúc tác ứng dụng xử lý nước thải nuôi tôm.

1.2.2.3. Các phương pháp tổng hợp vật liệu TiO₂ biến tính

Trong những thập niên gần đây, đã có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu có cấu trúc nano. Dưới đây là giới thiệu chung của một số phương pháp tổng hợp nano điển hình.

Phương pháp kết tủa

Theo phương pháp này việc kết tủa titanium hydroxide được tiến hành bằng việc bổ sung các hợp chất có tính kiềm cơ bản (NaOH, NH₄OH hoặc urea). Titanium hydroxide thu được mang đi sấy rồi tiếp tục nung để tạo thành titanium oxit. Phương pháp này thường được dùng để sản xuất anatase từ các muối sulfate hoặc chloride của titanium nhưng cũng có thể được sản xuất được rutile trong điều kiện đặc biệt. Điểm bất lợi của phương pháp này là khó kiểm soát kích thước và độ phân bố đồng đều của kích thước của hạt [165], [172].

Phương pháp lắng đọng pha hơi

Phương pháp lắng đọng pha hơi là phương pháp hay được dùng để điều chế lớp màng mỏng TiO₂, ngoài ra cũng có thể áp dụng để điều chế TiO₂ nano dạng bột. Phương pháp này bao gồm lắng đọng hơi hóa học và lắng đọng hơi vật lý. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học là một kỹ thuật đa năng sử dụng rộng rãi để tạo ra lớp màng phủ bề mặt lớn trong một khoảng thời gian ngắn. Đặc tính của lớp màng chia

ra theo sự khác biệt ở áp suất và tiền chất trong quá trình điều chế. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý thường được sử dụng nhất là bốc hơi nhiệt, theo đó hơi của hợp chất titanium bay lên từ thiết bị bốc hơi và bám vào chất nền là các vật liệu cần bao phủ. So với lắng đọng hơi hóa học thì lớp màng phủ theo phương pháp lắng đọng hơi vật lý vượt trội hơn về độ bóng và độ tinh khiết nhưng đòi hỏi thời gian bao phủ lâu hơn [74], [130].

Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt thường thực hiện trong ống thép chịu lực, được gọi là nồi hấp (thường có ống teflon). Nhiệt độ và áp suất trong nồi hấp được khống chế để thực hiện phản ứng xảy ra trong dung dịch nước. Nhiệt độ trong nồi hấp có thể tăng lên trên điểm sôi của nước tiến tới áp suất hơi bão hòa. Nhiệt độ và lượng dung dịch cho vào nồi hấp ảnh hưởng đến áp suất bên trong bình. Phương pháp thủy nhiệt là phương pháp được sử dụng rộng rãi để chế tạo những hạt nhỏ trong công nghiệp gốm. Hiện nay, nhiều nhóm nghiên cứu đã áp dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp hạt nano [20], thanh nano [85], dây nano [224] của TiO_2 .

Ưu điểm của phương pháp thủy nhiệt:

- Có thể tổng hợp vật liệu dưới nhiều dạng khác nhau: sợi, màng, hạt, ống nano.
- Kỹ thuật đơn giản.
- Thời gian tạo mẫu khá nhanh.
- Dễ dàng kiểm soát được thành phần các chất tham gia phản ứng, sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao.

Phương pháp vi nhũ tương

Đây là một trong những phương pháp triển vọng dùng để điều chế các hạt có kích thước nano. Hệ vi nhũ tương gồm có một pha dầu, một pha có hoạt tính bề mặt và một pha nước. Hệ này là hệ phân tán bền, đẳng hướng của pha nước trong pha dầu. Đường kính của các giọt khoảng từ 5-20 nm. Các phản ứng hóa học xảy ra khi các giọt chất nhũ tương tiếp xúc nhau và hình thành nên các hạt có kích thước nanomet với nguyên liệu chính là các alkoxit của titan và các hệ tạo nhũ khác nhau [72].

Phương pháp sol – gel

Phương pháp sol – gel là một phương pháp linh hoạt được sử dụng trong việc tạo ra các vật liệu gốm khác nhau. Thông thường, trong quá trình sol – gel, các hạt keo ở thể rắn được tạo nên từ quá trình thủy phân và phản ứng trùng hợp của các tiền chất (các muối vô cơ kim loại hoặc hợp chất kim loại hữu cơ alkoxide kim loại). Sau khi hoàn thành quá trình trùng hợp và mất tính hòa tan thì dung dịch tiền chất chuyển từ sol lỏng sang gel pha rắn. Bằng phương pháp sol – gel và các biện pháp xử lý thích hợp có thể chế tạo vật liệu gốm với nhiều dạng khác nhau như: bột nano, màng mỏng, sợi gốm, màng xốp, gốm chắc đặc hoặc các vật liệu aerogel cực xốp [128].

Ưu điểm của phương pháp sol – gel [43]: Có thể tổng hợp được vật liệu dưới dạng bột với cấp hạt cỡ micromet, nanomet. Có thể tổng hợp được vật liệu dưới dạng màng mỏng, dạng sợi. Nhiệt độ tổng hợp không cần cao. Thời gian tạo mẫu khá nhanh.

1.3. NƯỚC THẢI NUÔI TÔM VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ

1.3.1. Thành phần và đặc điểm của nước thải nuôi tôm

Trong quá trình nuôi tôm, các hộ nuôi tôm sử dụng các loại thức ăn công nghiệp có chứa hàm lượng protein cao để giúp tôm sinh trưởng. Điều này là do quá trình sinh sống và phát triển của tôm phụ thuộc toàn bộ vào protein, không chỉ cho sự phát triển của nó mà còn cho việc chuyển hóa protein để tạo năng lượng cho quá trình sống. Từ cơ chế chuyển hóa như vậy, tôm sẽ thải ra rất nhiều ammonia vào trong nước. Ngoài ra, thức ăn dư thừa, phân tôm, xác tảo... sẽ làm tích tụ các hợp chất hữu cơ lơ lửng và hòa tan (chủ yếu dưới dạng ammonia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) hoặc nitrite (NO_2^-), gây ô nhiễm trực tiếp nước ao và ảnh hưởng đến sức khỏe đàn tôm.

Mặc dù, hiện nay đa số hộ dân cho tôm ăn bằng máy cho ăn tự động và tính toán kỹ tỷ lệ sống của tôm để cung cấp lượng thức ăn phù hợp cho đàn tôm, tuy nhiên vì nhiều yếu tố mà một lượng khá lớn thức ăn sẽ hòa tan vào trong nước nếu thức ăn không được tiêu thụ trong thời gian ngắn. Với sự hiện diện của lượng chất

hữu cơ hòa tan này sẽ trở thành "phân bón" cho tảo, đẩy mạnh sự phát triển của tảo và cuối cùng tảo sẽ bị tàn và phân hủy thành ammonia.

Chất thải bắt nguồn từ lượng thức ăn thừa, phân và chuyển hóa chất dinh dưỡng là nguồn gốc chủ yếu của các chất gây ô nhiễm. Nitrogen (N) và phosphorus (P) là thành phần chủ yếu trong chất thải bắt nguồn từ thức ăn, bài tiết của tôm. Việc cho ăn quá nhiều, thức ăn dễ tan, thức ăn khó hấp thu và khả năng duy trì N,... là những yếu tố liên quan với nước thải có chứa nhiều N và P. Kết quả quan sát cho thấy trong hệ thống thâm canh tôm thì chỉ có 15 – 20% thức ăn được dùng vào phát triển mô động vật, có tới 15% tổng lượng thức ăn hao hụt do không ăn hết và thất thoát, chỉ có 40 – 45% là được sử dụng trong quá trình chuyển hoá dinh dưỡng, duy trì hoạt động sống và lột vỏ. Ô nhiễm nitrogen chiếm tỷ lệ lớn (30 – 40%) trong thức ăn thừa. Người ta ước lượng có khoảng 63 – 78% N và 76 – 80% P cho tôm ăn bị thất thoát vào môi trường. Nitrogen dưới dạng protein được tôm hấp thu và bài tiết dưới dạng ammonia. Tổng khối lượng nitrogen và photpho sản sinh trên 1 hecta trại nuôi tôm bán thâm canh có sản lượng 2 tấn, tương ứng khoảng 113 kg và 43 kg. Đương nhiên, trong hệ thống nuôi thâm canh thì khối lượng này tăng gấp từ 7 - 31 lần [157].

Không giống như CO₂ có thể bay hơi dễ dàng vào không khí, ammonia không thể bay hơi tại điều kiện môi trường ao nuôi và sự giảm thiểu hàm lượng amonia trong ao nuôi thì bị hạn chế bởi nhiều yếu tố như: Khả năng hấp thu hạn chế của tảo, sự bất hoạt quá trình nitrate hóa bởi nồng độ oxy thấp dưới đáy ao hay bởi pH, nhiệt độ không phù hợp. Chính vì vậy, hoạt động thay nước và xi phông hàng ngày là phương pháp chủ yếu được sử dụng để giảm lượng ammonia, nitrite tích tụ trong ao và làm phát sinh lượng lớn nước thải có hàm lượng chất hữu cơ cao, nếu không có một phương pháp xử lý thích hợp được tích hợp vào hệ thống ao nuôi để xử lý lượng nước thải từ quá trình thay nước và xi phông thì sẽ ảnh hưởng hết sức nghiêm trọng đến môi trường và hệ sinh thái thủy vực.

Hơn nữa, nước thải ra mang theo một lượng lớn hợp chất chứa nitrogen, phosphorus và các chất dinh dưỡng, gây nên sự siêu dinh dưỡng và rộng dinh

duỡng, kèm theo sự tăng sức sản xuất ban đầu và nở rộ của vi khuẩn. Sự có mặt của các hợp chất cacbonic và chất hữu cơ làm giảm ôxy hoà tan, tăng BOD, COD, hydro sulfua, ammonia, hàm lượng methane trong khu vực nước tự nhiên [35].

Trong hoạt động nuôi tôm, nhiều loại hóa chất đã được sử dụng, trong đó có các chất kháng sinh. Các chất kháng sinh khó bị phân hủy sinh học nên có thể tồn tại trong môi trường nước trong thời gian dài và chúng có khả năng tích lũy sinh học lớn trong môi trường. Các nghiên cứu cho thấy, nhiều loại kháng sinh đã được pháp sử dụng ở nhiều nước trong nuôi thủy sản trên thế giới để ngăn ngừa và điều trị bệnh cho tôm, cá và các chất kháng sinh này đã gây hiện tượng kháng thuốc trong môi trường. Bên cạnh đó, trong quá trình sản xuất, nhất là nuôi thâm canh, một lượng rất lớn thức ăn, phân vô cơ, phân hữu cơ được đưa vào ao hồ nhằm tăng năng suất sản phẩm, nhưng do hiệu quả sử dụng của các thành phần đó thấp nên lượng dư và các chất bài tiết từ tôm cá lớn gây ô nhiễm nước nuôi (nitrogen, phosphorus, chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học,...). Sau mỗi vụ nuôi do lượng thức ăn dư thừa, chất thải tích tụ ở đáy ao sẽ tạo thành một lớp mùn bã hữu cơ. Đây chính là nơi chứa nhiều tác nhân gây bệnh và sản sinh ra một số khí độc. Chính những tác nhân trên không những làm ảnh hưởng đến quá trình phát triển của tôm mà còn tác động làm suy thoái lớp đất ở đáy ao nuôi tôm. Lớp bùn đáy ao này thiếu ôxy và chứa nhiều chất nguy hiểm như ammonia, nitrite, hydro sulfua,... làm tôm bị căng thẳng, thể hiện qua việc kém ăn, mức tăng trưởng giảm, dễ bị mắc bệnh do vi khuẩn và dẫn đến việc tôm chết hàng loạt.

Bùn đáy sinh ra trong quá trình nuôi sau mỗi vụ canh tác không được xử lý gây ra mùi hôi thối hữu cơ nồng nặc trong thời gian khá dài. Trong đất có nhiều mùn bã hữu cơ, quá trình phân hủy chất hữu cơ tạo ra một số khí độc như ammonia, do đó khi sử dụng clo sẽ tác dụng với ammonia cho ra các loại chất độc tồn lưu rất lâu trong môi trường và rất có hại cho sinh vật.

Các yếu tố kể trên đã làm giảm sức đề kháng của tôm đồng thời tạo điều kiện thuận lợi cho các loài tảo độc, các loài kí sinh cũng như các loài vi sinh vật gây hại

cho tôm phát triển, từ đó hình thành các dịch bệnh nguy hiểm như bệnh vi khuẩn phát sáng, bệnh đốm trắng, bệnh co thân, bệnh vỏ trắng...

Các nguồn khác của chất thải hữu cơ là mảnh vụn thực vật phù du hoặc tảo dạng sợi và chất lắng đọng hoặc chất hữu cơ hòa tan, huyền phù... là do nước lấy vào mang theo. Sự ô nhiễm môi trường có nguy cơ làm mất cân bằng sinh thái nghiêm trọng, thậm chí đến mức không thể nuôi tiếp vụ sau khi chưa áp dụng các biện pháp xử lý triệt để. Điều này cho thấy, nguồn nước thải từ hồ nuôi tôm thường ô nhiễm khá nặng nên cần được xử lý để đảm bảo an toàn cho khu vực nuôi trồng xung quanh [35].

1.3.2. Tổng quan về kháng sinh tetracycline hydrochloride

Tetracycline (TC) là một nhóm lớn gồm các loại thuốc kháng sinh được sử dụng phổ biến trong nuôi trồng thủy sản và thuốc thú y, chiếm khoảng 29% tổng số kháng sinh sử dụng [205].

Kháng sinh tetracycline hydrochloride có biệt dược là Achromycin, Economycin; tên IUPAC là (4S,4aS,5aS,6S,12aS)-4-(dimethylamino)-3,6,10,12,12a-pentahydroxi-6-metyl-1,11-dioxo-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydrotetracen-2-cacboxamit hydrochloride. TC ban đầu được phân lập từ môi trường nuôi cấy nấm, hiện nay được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp và dùng dưới dạng muối hydrochloride. Kháng sinh có dạng bột kết tinh vàng tươi, không mùi, vị rất đắng. Sản phẩm bền vững trong không khí khô nhưng dễ bị phân huỷ khi gặp điều kiện ẩm ướt hoặc có ánh sáng. TC tan được trong nước, ít tan trong etanol 96°, tan trong dung dịch acid và kiềm loãng, hầu như không tan trong acetone, ether, chloroform. Dung dịch TC để lâu trở lên đục và xuất hiện tủa tetracycline. Ngoài ra, TC có khả năng phát huỳnh quang vàng trong ánh sáng UV. Về hóa tính, TC là hợp chất hữu cơ lưỡng tính (với nhóm dimethylamin có tính bazơ và các nhóm -OH vòng thơm có tính acid), khử thuốc thử Fehling cho kết tủa Cu_2O màu đỏ nâu, tạo phức với các ion kim loại: Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ,... Các chelate tạo thành có màu và vị trí liên kết với ion kim loại thay đổi theo pH [10].

Nhóm kháng sinh tetracycline bao gồm tetracycline, oxytetracycline, clotetracycline, doxycycline,... có phổ hoạt động rất rộng, là kháng sinh ức chế vi khuẩn ở nồng độ thấp và diệt khuẩn ở nồng độ cao. Kết quả làm kháng sinh đồ trên cho thấy hơn 81% số chủng vi khuẩn *Aeromonas spp.* nhạy với doxycycline. So với doxycycline, tetracycline đã giảm tác dụng chỉ còn 58% số chủng vi khuẩn nhạy thuốc. Hiện nay theo khuyến cáo của cơ quan thủy sản, người nuôi thủy sản có thể sử dụng kháng sinh nhóm tetracycline để thay thế chloramphenicol và nitrofurans đã bị cấm dùng trong sản xuất, kinh doanh thủy sản ở nước ta [39]. Theo Jiang và cộng sự [106], thời gian bán hủy của tetracycline trong môi trường có thể lên tới 180 ngày. Vì vậy, nguy cơ tồn dư tetracycline trong môi trường là rất lớn cần có những biện pháp xử lý thích hợp.



Hình 1.8. Tetracycline hydrochloride [10], [81]

1.3.3. Phương pháp xử lý nước thải nuôi tôm

Trong nước thải nuôi tôm, ngoài chất kháng sinh, chất diệt tạp, còn chứa các chất hữu cơ như protein, carbohydrat, sản phẩm phân hủy của protein,..., các hợp chất nitrogen, phosphorus,..., các hợp chất này có chung đặc điểm là dễ bị phân hủy sinh học. Do vậy, nhiều nghiên cứu sử dụng phương pháp xử lý sinh học được ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ hòa tan có trong nước thải cũng như một số chất vô cơ như COD, BOD, sunfua, sunfit, amoniac, nitrogen,... dựa trên cơ sở hoạt động của các vi sinh vật hoặc thực vật để phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm. Vi sinh vật sử dụng chất hữu cơ và một số khoáng chất làm thức ăn để sinh trưởng và phát triển. Sản phẩm cuối cùng của quá trình phân hủy sinh học thường là các chất khí

(CO₂, N₂, CH₄, H₂S), các chất vô cơ (NH₄⁺, PO₄³⁻) và tế bào mới [44]. Vì phương pháp sinh học không xử lý triệt để các chất kháng sinh gây ô nhiễm, cần kết hợp phương pháp khác để có thể xử lý các chất kháng sinh khó phân hủy trong nước thải nuôi tôm. Vì vậy, trong luận án chúng tôi đã sử dụng chế phẩm sinh học Remediate xử lý các chỉ tiêu pH, COD, BOD₅, TSS, NH₄⁺, PO₄³⁻, N tổng và kết hợp phương pháp quang xúc tác sử dụng vật liệu TiO₂ biến tính C, N, S xử lý nước thải nuôi tôm.

Chương 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2.1.1. Hóa chất

Bảng 2.1. Danh mục hóa chất

Tên hóa chất	Nguồn gốc
Tinh quặng Ilmenite	Công ty cổ phần Khoáng sản Bình Định
H ₂ SO ₄ 98 %	Guangdong
Sắt (bột)	Guangdong
Thiourea (NH ₂) ₂ CS	Guangdong
Glucose C ₆ H ₁₂ O ₆	Guangdong
Ethanol C ₂ H ₅ OH	Việt Nam
Dung dịch NH ₃ , 25%	Guangdong
HgCl ₂ 99,99%	Merck
KI (rắn) 99,99 %	Merck
NaOH (rắn) 99,99 %	Merck
K ₂ Cr ₂ O ₇ ≥ 99,5 %	Guangdong
HgSO ₄ ≥ 99,5 %	Guangdong
Ag ₂ SO ₄ 99,99%	Merck
HCl 36,5 %	Merck
K ₂ HPO ₄ ≥ 99 %	Guangdong
NH ₄ Cl ≥ 99 %	Guangdong
MgSO ₄ .7H ₂ O ≥ 99,5 %	Guangdong
KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O 99,99%	Guangdong
KOH (dạng vảy) 99,99 %	Merck
Kháng sinh tetracycline hydrochloride: C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₈ 99,6 %	Việt Nam
Chế phẩm vi sinh Remediate	Công ty Zeigler (Mỹ)

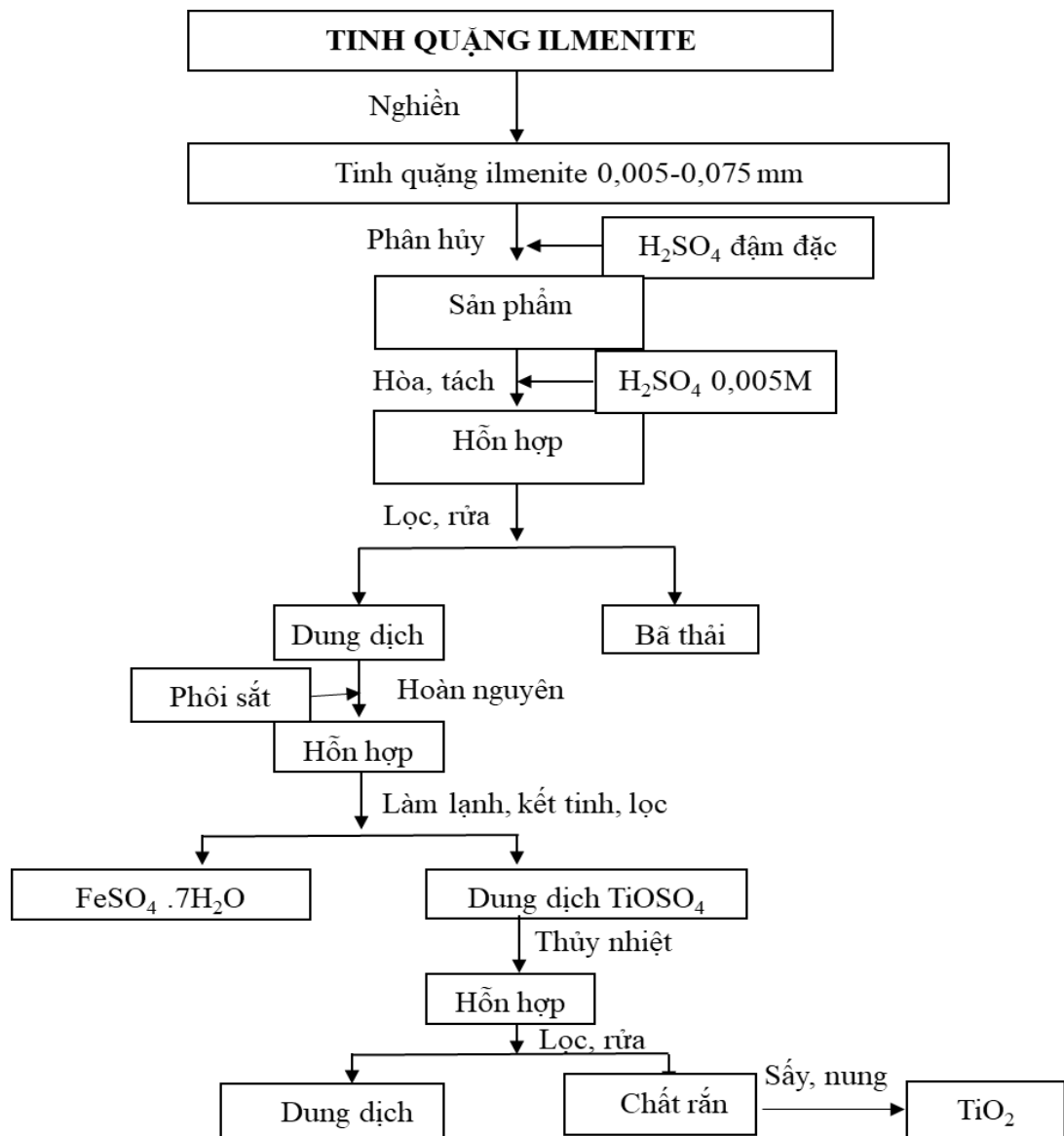
2.1.2. Dụng cụ

Cốc thủy tinh, ống đong thủy tinh, pipet, giấy lọc và giấy pH, tủ sấy, máy đo pH, máy khuấy từ gia nhiệt, bộ phá mẫu COD, lò nung...

2.2. TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG

2.2.1. Điều chế TiO_2 từ Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sulfuric acid

Quy trình điều chế TiO_2 từ quặng Ilmenite theo phương pháp phân giải quặng bằng sulfuric acid được đưa ra ở Hình 2.1:



Hình 2.1. Sơ đồ điều chế TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định

Cho dung dịch sulfuric acid H_2SO_4 15,5 M vào bình cầu chịu nhiệt (đặt trên bếp cách cát) dung tích 500 mL, cho từ từ quặng Ilmenite (kích cỡ hạt trung bình $d \leq 0,075$ mm) vào với tỷ lệ tinh quặng/acid H_2SO_4 là 1/3, khuấy, theo dõi nhiệt độ, thời gian phân hủy quặng 60 phút, nhiệt độ phân hủy quặng duy trì trong khoảng 200 - 210 °C.

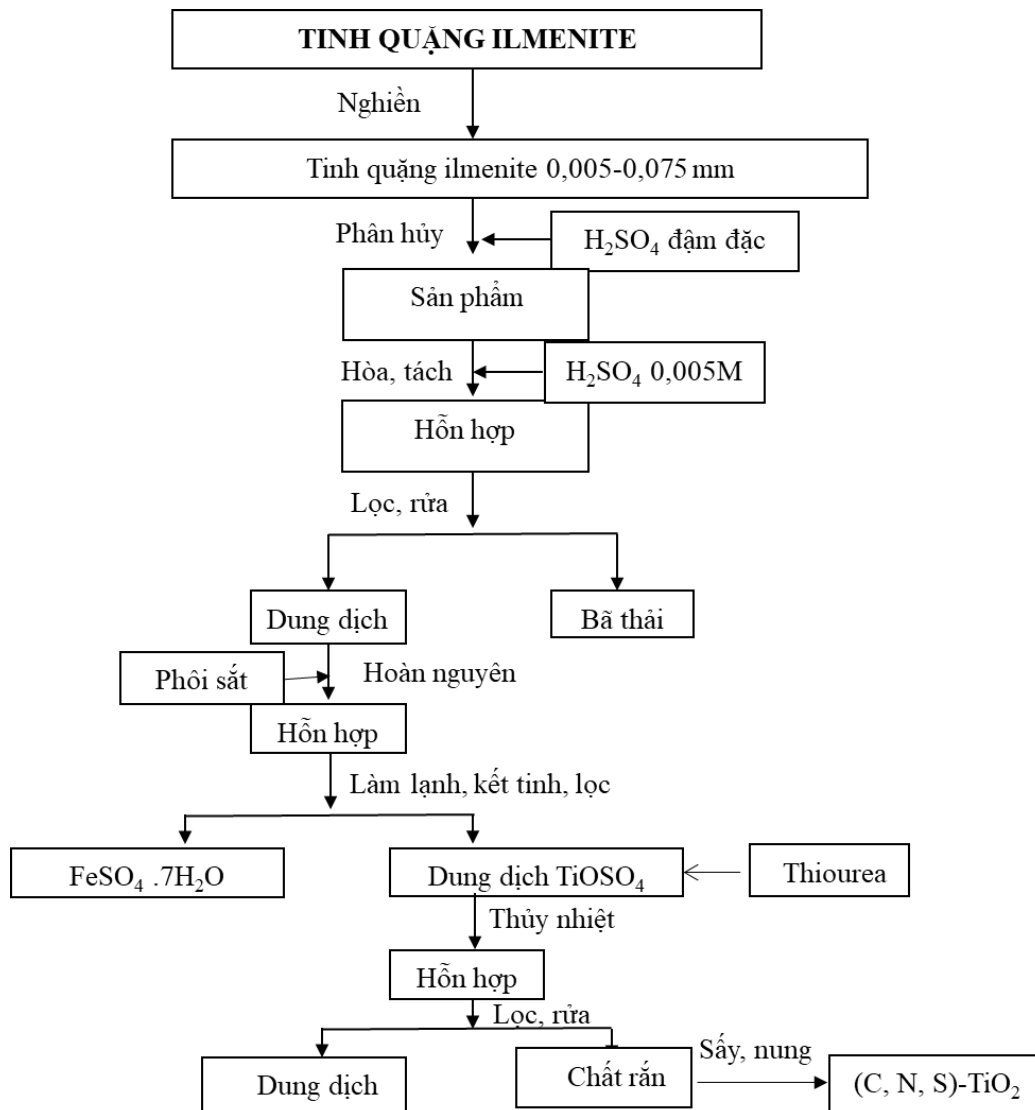
Sản phẩm sau khi phân hủy được để nguội tự nhiên rồi đem hoà tách bằng dung dịch H_2SO_4 0,005M, tỷ lệ rắn/lỏng là 1/5 (g/mL) trên máy khuấy từ gia nhiệt trong khoảng 3 giờ, nhiệt độ 70 °C. Để lắng hỗn hợp khoảng 8 giờ, sau đó tách phần dung dịch lỏng và phần bã rắn. Phần bã rắn chứa tinh quặng không bị phân hủy tiếp tục được rửa bằng nước cất và khuấy đều trên máy khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 70 °C trong 3 giờ. Sau đó để nguội, gạn lấy phần rắn và lặp lại thí nghiệm tương tự khoảng vài lần đến khi phần nước phía trên trong suốt. Bã rắn cuối cùng được gạn, sấy khô ở 100 °C đến khối lượng không đổi và đem cân để xác định hiệu suất phân hủy quặng.

Cho bột Fe cho vào dung dịch để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} trong thời gian 4 phút ở 70 °C đến khi có sự chuyển màu hoàn toàn từ màu nâu đỏ của ion Fe^{3+} sang màu tím đậm của ion Ti^{3+} . Tiếp tục làm lạnh dung dịch sát ở nhiệt độ khoảng -2 °C đến -5 °C trong khoảng 8 giờ để $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kết tinh hoàn toàn, lọc tách tinh thể $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dung dịch sau khi tách sắt được thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ, ly tâm thu sản phẩm, rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất và 1 lần bằng acetone. Sấy khô chất rắn ở 80 °C trong chân không trong 5 giờ, nung ở 500 °C trong 1 giờ thu được bột TiO_2 .

2.2.2. Tổng hợp vật liệu TiO_2 pha tạp C, N, S

2.2.2.1. Điều chế vật liệu TiO_2 đồng pha tạp C, N, S

Quy trình điều chế TiO_2 đồng pha tạp C, N, S được trình bày ở Hình 2.2:



Hình 2.2. Sơ đồ điều chế vật liệu TiO_2 đồng pha tạp C, N, S

2.2.2.2. Biến tính TiO_2 ở các điều kiện khác nhau

a. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol thiourea/ TiO_2

Thí nghiệm được tiến hành theo Mục 2.2.2.1 với tỷ lệ mol thiourea/ TiO_2 ban đầu thay đổi lần lượt là 1, 2, 3, 4. Thực hiện quá trình thủy nhiệt ở 180 °C, trong 12 giờ. Lọc rửa sản phẩm, sấy khô, nung ở nhiệt độ 500 °C, thời gian nung 1 giờ.

Các mẫu vật liệu TiO_2 đồng pha tạp C, N, S điều chế được ký hiệu tương ứng là xTH- TiO_2 (trong đó x là tỷ lệ mol thiourea/ TiO_2 ban đầu và bằng 1, 2, 3, 4).

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Thí nghiệm được tiến hành theo Mục 2.2.2.1 với tỷ lệ mol thiourea/TiO₂ tối ưu đã được xác định ở Mục a, nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi 160, 180, 200 °C trong 12 giờ. Kết tủa sau khi lọc rửa, sấy khô và nung ở 500 °C, thời gian nung là 1 giờ.

Các mẫu vật liệu điều chế được ký hiệu tương ứng là T-xTH-TiO₂ (trong đó T là nhiệt độ thủy nhiệt).

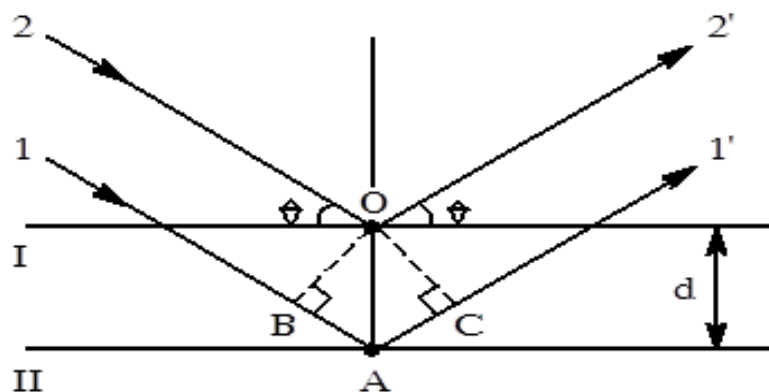
c. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Thí nghiệm được tiến hành theo Mục 2.2.2.1 với tỷ lệ mol thiourea/TiO₂ tối ưu đã được xác định ở Mục a, nhiệt độ thủy nhiệt thích hợp được xác định ở Mục b. Chất rắn sau khi rửa, sấy khô, nung ở các nhiệt độ 400, 500, 600, 700 °C. Các mẫu vật liệu TiO₂ điều chế được ký hiệu tương ứng là xTH-TiO₂-a (trong đó, a là nhiệt độ nung ở 400, 500, 600, 700 °C).

2.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X [148] dựa trên cơ sở của sự tương tác giữa chùm tia X với cấu tạo mạng tinh thể. Khi chùm tia X đi tới bề mặt tinh thể và đi vào bên trong mạng lưới tinh thể thì mạng lưới này đóng vai trò như một cách tử nhiễu xạ đặc biệt. Trong mạng tinh thể, các nguyên tử hay ion có thể phân bố trên các mặt phẳng song song với nhau. Khi bị kích thích bởi chùm tia X, chúng sẽ trở thành các tâm phát xạ (Hình 2.3).



Hình 2.3. Sự phản xạ trên bề mặt tinh thể

Nguyên tắc cơ bản của phương pháp nhiễu xạ tia X để nghiên cứu cấu tạo mạng tinh thể dựa trên phương trình Vulf - Bragg: $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$. (2.1)

Trong đó n là bậc nhiễu xạ ($n=1, 2, 3, \dots$); λ là bước sóng của tia Ronghen (nm); d là khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể và θ là góc phản xạ.

Từ cực đại nhiễu xạ trên giản đồ, góc 2θ sẽ được xác định. Từ đó suy ra d theo hệ thức Vulf - Bragg. Mỗi vật liệu có một bộ các giá trị đặc trưng. So sánh giá trị d của mẫu phân tích với giá trị d chuẩn sẽ xác định được đặc điểm, cấu trúc mạng tinh thể của mẫu nghiên cứu. Chính vì vậy, phương pháp này được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể, đánh giá mức độ kết tinh và phát hiện ra pha tinh thể lạ của vật liệu. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, người ta có thể tính được kích thước tinh thể

trung bình theo công thức Scherrer:
$$\bar{r} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

Trong đó \bar{r} là kích thước tinh thể trung bình (nm); λ (Å) là độ dài bước sóng tia X; $K = 0,89$ khi dùng anot Cu; β là bề rộng (FWHM) tại nửa độ cao của pic cực đại (radian) và θ là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ)

Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Siemen D-500 (Bruker – Đức), ống phát tia X bằng Cu với bước sóng 1,5406 Å. Mẫu được đo tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.2. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Kỹ thuật EDX chủ yếu được thực hiện trong các kính hiển vi điện tử, ở đó ảnh vi cấu trúc vật rắn được ghi lại thông qua việc sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao tương tác với vật rắn. Khi chùm điện tử có năng lượng lớn được chiếu vào vật rắn sẽ xuyên sâu vào nguyên tử vật rắn và tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử. Tương tác này dẫn đến việc tạo ra các tia X có bước sóng đặc trưng tỷ lệ với nguyên tử số (Z) của nguyên tử theo định luật Mosley:

$$f = \nu = \frac{m_e q_e^4}{8h^3 e_0^2} \left(\frac{3}{4} \right) (Z - 1)^2 = (2,48 \cdot 10^{15} \text{ Hz}) (Z - 1)^2 \quad (2.3)$$

Có nghĩa là, tần số tia X phát ra là đặc trưng với nguyên tử của mỗi chất có

mặt trong chất rắn. Việc ghi nhận phổ tia X phát ra từ vật rắn sẽ cho thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu đồng thời cho các thông tin về tỷ phần các nguyên tố này [150].

Phổ EDX của các mẫu vật liệu được ghi trên máy NanoSEM-450 tại phòng thí nghiệm Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.3. Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV- Vis - DRS)

Khi ánh sáng va đập vào mẫu rắn sẽ có hai loại phản xạ xảy ra là phản xạ gương và phản xạ khuếch tán. Phổ phản xạ khuếch tán nằm ở vùng tử ngoại - khả kiến còn gọi là phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến. Đối với trường hợp phản xạ khuếch tán lý tưởng, sự phân bố góc (angular distribution) của tia phản xạ phụ thuộc vào góc tia tới và tuân theo định luật Lambert cosine. Năm 1931, Kubelka và Munk đã đưa ra một phương trình gọi là hàm Kubelka-Munk như sau [121]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = F(R) \quad (2.4)$$

Trong đó: R, K là các đại lượng đặc trưng cho sự tán xạ, hấp thụ và S là hệ số tán xạ.

Bên cạnh đó, sự hấp thụ ánh sáng liên quan đến năng lượng vùng cấm (band gap), do đó phổ UV-Vis-DRS có thể dùng để xác định giá trị năng lượng này theo phương trình sau [201]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

Trong đó: α là hệ số hấp thụ, h là hằng số Planck, C là hằng số, E_g là năng lượng vùng cấm và ν là tần số kích thích. Trên đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^{1/2}$ và $h\nu$, kẻ đường thẳng tuyến tính đi qua điểm uốn của đường cong và cắt trục hoành, giá trị hoành độ ở điểm cắt chính là E_g .

Phổ UV-Vis DRS được tiến hành đo đạc trên máy GBC Instrument-2885 bước sóng từ 200 đến 800 nm, tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.4. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET)

Hấp phụ khí thường được sử dụng để đặc trưng một số tính chất của vật liệu

mao quản như: diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, phân bố kích thước mao quản cũng như tính chất bề mặt. Có rất nhiều phương pháp hấp phụ để đặc trưng cho vật liệu mao quản, nhưng phổ biến hơn cả là dùng đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 ở 77 K. Lượng khí bị hấp phụ được biểu diễn dưới dạng thể tích V là đại lượng đặc trưng cho số phân tử bị hấp phụ, nó phụ thuộc vào áp suất cân bằng P , nhiệt độ T , bản chất của khí và bản chất của vật liệu rắn. V là một hàm đồng biến với áp suất cân bằng. Khi áp suất tăng đến áp suất bão hòa P_0 , người ta đo các giá trị thể tích khí hấp phụ ở các áp suất tương đối (P/P_0) thì thu được đường *đẳng nhiệt hấp phụ*, còn khi đo V với P/P_0 giảm dần thì nhận được đường *đẳng nhiệt giải hấp phụ*. Diện tích bề mặt riêng thường được xác định theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET). Theo phương pháp này, diện tích bề mặt được tính dựa trên diện tích bề mặt bị chiếm giữ bởi các phân tử khí hấp phụ đơn lớp trên bề mặt vật liệu theo công thức sau [27]:

$$S = n_m \cdot A_m \cdot N \quad (2.6)$$

Trong đó: S là diện tích bề mặt (m^2/g); n_m là dung lượng hấp phụ (mol/g); A_m là diện tích bị chiếm bởi một phân tử ($m^2/phân tử$) và N là số Avogadro.

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị Micromeritics ASAP 2000 tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.3.5. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Nguyên tắc của phương pháp phổ IR [40]: Khi phân tử hấp thụ năng lượng trong vùng hồng ngoại sẽ gây ra dao động của các nguyên tử trong phân tử. Các nguyên tử trong phân tử dao động theo ba hướng trong không gian gọi là dao động riêng của phân tử. Mỗi dao động riêng ứng với một mức năng lượng nhất định. Người ta phân biệt các dao động riêng thành hai loại: dao động hóa trị (kí hiệu là ν) là những dao động làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử nhưng không làm thay đổi góc liên kết và dao động biến dạng (kí hiệu là δ) là những dao động làm thay đổi góc liên kết nhưng không làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử.

Mỗi loại dao động còn được phân chia thành dao động đối xứng (kí hiệu là ν_s

và δ_s) và bất đối xứng (kí hiệu là ν_{as} và δ_{as}). Những dao động này làm thay đổi mômen lưỡng cực điện của liên kết và làm xuất hiện tín hiệu hồng ngoại.

Khi chiếu một chùm tia đơn sắc có bước sóng nằm trong vùng hồng ngoại (dài số sóng nằm trong khoảng từ 50 đến 10.000 cm^{-1}) qua chất phân tích, một phần năng lượng bị hấp thụ làm giảm cường độ tia tới. Sự hấp thụ này tuân theo định luật Lambert-Beer và được biểu diễn theo phương trình:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \quad (2.7)$$

Trong đó, A là mật độ quang; T là độ truyền quang; l là chiều dày cuvet (cm); C là nồng độ chất phân tích (mol/L); ϵ là hệ số hấp thụ phân tử; I_0 và I lần lượt là cường độ ánh sáng trước và sau khi ra khỏi chất tích.

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc độ truyền quang (hoặc mật độ quang) vào số sóng là phổ hấp thụ hồng ngoại. Mỗi nhóm chức hoặc liên kết có một tần số (bước sóng) đặc trưng bằng các pic (đỉnh hấp thụ cực đại) trên phổ hồng ngoại.

Thực nghiệm: phổ IR được ghi trên máy IRAffinity-1S (Shimadzu) tại phòng thí nghiệm Máy quang phổ, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn.

2.3.6. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp hiển vi điện tử quét dùng chùm tia điện tử để tạo ảnh mẫu nghiên cứu, ảnh đó khi đến màn huỳnh quang có thể đạt độ phóng đại theo yêu cầu. Chùm tia điện tử được tạo ra từ catot qua hai tụ quang sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Khi chùm tia điện tử đập vào mẫu, trên bề mặt mẫu phát ra các chùm tia điện tử thứ cấp. Mỗi điện tử phát xạ này qua điện thế gia tốc vào phần thu sẽ biến đổi thành một tín hiệu ánh sáng, tín hiệu được khuếch đại, đưa vào mạng lưới điều khiển tạo độ sáng trên màn hình dạng bề mặt mẫu nghiên cứu [55]

Mẫu được chụp ảnh bởi kính hiển vi điện tử quét trên máy NanoSEM-450, tại phòng thí nghiệm vật lý chất rắn, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.7. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)

Phương pháp phổ quang điện tử (XPS) là kỹ thuật phân tích tính chất trên bề mặt vật liệu thông qua phổ. Nó thường được dùng để xác định thành phần cơ bản,

trạng thái hóa học, trạng thái điện tử của các nguyên tố trên bề mặt của vật liệu. XPS còn được biết là Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để xác định những thông tin hóa học một cách chính xác của những bề mặt mẫu khác nhau. Bằng cách ghi lại năng lượng liên kết của các điện tử phóng ra từ một bề mặt mẫu, sau khi bề mặt mẫu bị chiếu bởi một tia X. XPS đòi hỏi điều kiện chân không siêu cao [151].

XPS được dựa trên lý thuyết về hiệu ứng quang điện.

$$\text{Hiệu ứng quang điện: } E_{\text{binding}} = E_{\text{photon}} - (E_{\text{kinetic}} + \phi) \quad (2.8)$$

Trong đó: E_{binding} là năng lượng liên kết của electron; E_{photon} là năng lượng tia X sử dụng; E_{kinetic} là động năng của electron và ϕ là công định hướng electron.

Phổ XPS được ghi trên phổ kế ESCALab 250 (Thermo VG, UK) với một nguồn tia X đơn sắc của Al K α (1486,6 eV). Năng lượng liên kết được chuẩn bởi sử dụng C 1s (284,8 eV). Độ phân giải năng lượng là 0,48 eV và mỗi bước quét là 0,1 eV. Mẫu được gửi đo tại Trường Đại học Ewha Womans, Hàn Quốc.

2.3.8. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kính hiển vi điện tử truyền qua là một thiết bị hình trụ, cao thường $\geq 2\text{m}$, có một nguồn phát xạ trên đỉnh (sung điện tử: vonfram, LaB $_6$, nguồn phát xạ trường) để phát ra chùm điện tử, điện tử tăng tốc trong môi trường chân không (10^{-5} - 10^{-10} Torr), sau khi đi qua tụ kính, chùm điện tử tác động lên mẫu mỏng (50-100 nm), tùy thuộc vào vị trí của mẫu và loại mẫu mà chùm điện tử bị bức xạ ít hoặc nhiều. Mật độ điện tử truyền qua ngay dưới mặt mẫu phản ánh lại tình trạng của mẫu, hình ảnh này được phóng đại qua một loạt các thấu kính trung gian và cuối cùng thu được trên màn huỳnh quang hoặc camera truyền tới màn hình vi tính. Với độ phân giải cao cỡ 1 Å, độ phóng đại từ 50 tới 1500000 lần. Phương pháp TEM cho bức ảnh chân thực về kích thước hạt vật liệu và cho biết nhiều thông tin chính xác về hình dạng kích thước hạt, biên giới giữa các hạt... nhờ cách tạo ảnh nhiễu xạ, vi nhiễu xạ và nanomet nhiễu xạ [65].

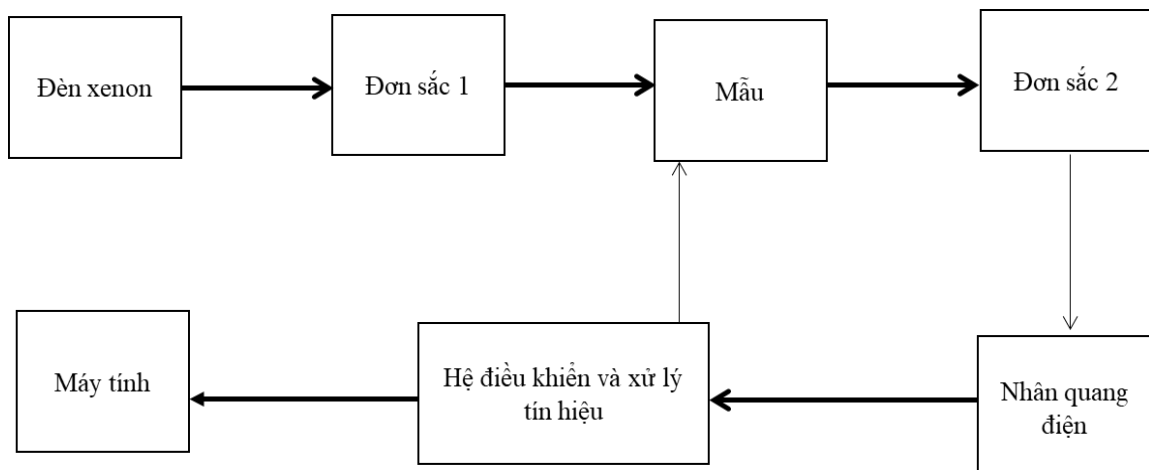
Ảnh TEM được ghi trên máy JEOL JEM – 1010 electron microscope tại phòng thí nghiệm hiển vi điện tử, Viện vệ sinh dịch tễ Hà Nội.

2.3.9. Phương pháp phổ quang phát quang (PL – Photoluminescence)

Đối với các vật liệu phát quang, khi các điện tử chuyển dời từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản, chúng phát ra photon ứng với khe năng lượng đó, tương ứng với ánh sáng có bước sóng xác định.

Phép đo phổ quang phát quang giúp ta xác định được các mức năng lượng trong vật liệu bán dẫn, thông tin về cơ chế tái hợp giữa các mức đồng thời nó cũng là phương pháp cho phép kiểm nghiệm lại hiệu ứng giam giữ lượng tử trong cấu trúc một chiều.

Kết quả quang phát quang trong luận án này được đo trên hệ huỳnh quang FL3-22 tại phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.



Hình 2.4. Sơ đồ khối hệ đo phổ quang phát quang FL 3-22

Thiết bị bao gồm các phần chính sau đây:

+ Nguồn sáng kích thích là đèn Xenon XFOR -450, công suất 450 W, dòng nuôi 25 A.

+ Bộ chọn sáng gồm hai cách tử đơn sắc kép. Một cách tử để lọc bước sóng kích thích, cho phép thay đổi bước sóng kích thích chiếu lên mẫu, cách tử còn lại là để lọc bước sóng phát xạ, cho phép phân tích chính xác các tín hiệu phát ra từ mẫu.

+ Detector là bộ nhân quang điện.

+ Bộ phận lọc tín hiệu: gồm có bộ khuếch đại đồng bộ và hệ máy tính.

2.4. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC QUANG CỦA VẬT LIỆU

Hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy kháng sinh tetracycline dưới tác dụng của đèn sợi tóc 220 V - 60 W có trang bị kính lọc tia UV trong khoảng thời gian 120 phút. Mỗi thí nghiệm được tiến hành 3 lần để đảm bảo độ tin cậy của phép đo.

2.4.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Để khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu sau pha tạp, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm hấp phụ TC trong bóng tối.

Quy trình thực hiện như sau: Cân 0,06 gam mẫu vật liệu cho vào cốc 250 mL, sau đó cho tiếp 100 mL dung dịch TC (30 mg/L), dùng giấy nhôm bọc kín cốc rồi khuấy đều cốc trên máy khuấy từ. Sau các khoảng thời gian $t = 10$ phút, 20 phút, 30 phút, 40 phút, 50 phút, 60 phút, 70 phút và 80 phút thì dừng khuấy và trích ra khoảng 8 mL mẫu đem li tâm lấy dung dịch trong và cho vào lọ với ký hiệu mẫu t_i với $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ và 8. Nồng độ TC trong các mẫu dung dịch sau phản ứng thu được ở các thời gian khác nhau được xác định bằng phương pháp đo trên máy HPLC, Khoa Khoa học tự Nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn.

2.4.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác chúng tôi tiến hành thí nghiệm theo quy trình như sau: Cân 0,06 gam chất xúc tác vào cốc loại 250 mL, thêm tiếp 100 mL dung dịch TC nồng độ 30 mg/L. Dùng giấy nhôm bọc kín cốc. Hỗn hợp được khuấy đều trên máy khuấy từ trong khoảng t_0 (phút) điều kiện bóng tối để đảm bảo cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ đạt được giữa chất xúc tác và TC. Sau thời gian t_0 , lấy 8 mL TC đem li tâm (6000 vòng/phút trong 20 phút) loại bỏ phần rắn của xúc tác. Phần dung dịch tiến hành đo trên máy HPLC xác định nồng độ TC (kí hiệu là C_0).

Gỡ giấy nhôm, tiếp tục khuấy từ và chiếu đèn vào cốc hở qua kính lọc UV. Sau 15 phút, lấy 8 mL TC đem li tâm, lấy phần dung dịch cho vào các lọ với kí hiệu thời gian và nồng độ tương ứng là $t_1 - C_1, t_2 - C_2, \dots, t_6 - C_6$. Tiến hành đo trên máy HPLC để xác định từ C_1 đến C_6 .

- Khảo sát động học phản ứng quang xúc tác phân hủy TC:

Phản ứng phân hủy xúc tác dị thể thường tuân theo mô hình động học Langmuir-Hishelwood [77], [98]. Theo mô hình này, tốc độ phản ứng xúc tác dị thể (r) tỷ lệ với phần diện tích bề mặt bị che phủ bởi chất phản ứng (θ) theo phương trình:

$$r = k\theta = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right) \quad (2.9)$$

Trong đó, C là nồng độ chất phản ứng, k là hằng số tốc độ phản ứng, K là hằng số cân bằng hấp phụ của chất phản ứng trên bề mặt xúc tác. Đối với các dung dịch loãng thì giá trị C thường rất bé ($C < 10^{-3}$ mol/L) nên $KC \ll 1$ và phương trình (2.9) có dạng:

$$r = k\theta = kKC = k'C = -dC/dt. \quad (2.10)$$

Vì vậy, phương trình động học được áp dụng là: $\ln(C_0/C_t) = k't$ (2.11)

Trong đó, C_0 và C_t là nồng độ chất phản ứng tại thời điểm $t = 0$ và $t \neq 0$ tương ứng; k' là hằng số tốc độ phản ứng.

2.4.3. Khảo sát cơ chế của phản ứng quang xúc tác

Để nghiên cứu cơ chế của phản ứng phân hủy TC dưới tác dụng của vật liệu TiO_2 pha tạp C, N, S cũng như vai trò của các gốc tự do, electron và lỗ trống quang sinh trong hiệu suất quang xúc tác, các chất dập tắt (quencher) đã được đưa vào khảo sát. Trong đó, tert-butanol (TB) làm chất dập tắt gốc $\cdot OH$ [135], 1,4-benzoquinone (BQ) dập tắt anion gốc $\cdot O_2^-$ [183], [92], ammonium oxalate (AO) dập tắt lỗ trống quang sinh h^+ [135], [183] và bạc nitrate (BN) dập tắt electron quang sinh e^- [163]. Các dung dịch chất dập tắt với nồng độ đầu 10 mmol/L được đưa vào sau thời gian cân bằng hấp phụ với thể tích 2 mL.

2.4.4. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Thí nghiệm xác định điểm đẳng điện pH_{pzc} của vật liệu 2TH- TiO_2 -500 được tiến hành bằng phương pháp chuẩn độ đo pH của dung dịch NaCl 0,1M ở 30 °C. Giá trị pH của các mẫu dung dịch được đo trên máy đo pH HANA HI2211. Cụ thể, cho vào 6 cốc thủy tinh loại 100 mL, mỗi cốc 50 mL dung dịch NaCl 0,1M. Dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M được sử dụng để điều chỉnh pH_i dung dịch đầu về các giá trị 1,52; 2,96; 4,33 5,97; 8,01 và 8,97. Quá trình hấp phụ của vật liệu được tiến hành trong 24 giờ với lượng xúc tác 2TH- TiO_2 -500 là 0,06 gam. Sau khi lọc bỏ

phần rắn, phần dung dịch đem đi đo lại pH_f . Kết quả thí nghiệm được ghi lại trong *Bảng 2.2*. Sau đó xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị pH_i vào $\Delta\text{pH}_i = \text{pH}_i - \text{pH}_f$, giao giữa đường cong đồ thị và đường thẳng song song với trục hoành đi qua giá trị $\Delta\text{pH}_i = 0$ là điểm có hoành độ pH_{pzc} .

Bảng 2.2. Sự thay đổi giá trị ΔpH_i theo pH_i

pH_i	pH_f	$\Delta\text{pH}_i = \text{pH}_i - \text{pH}_f$
1,52	1,72	0,2
2,96	3,14	0,18
4,33	4,37	0,04
5,97	4,98	-0,99
7,52	5,99	-1,53
8,97	7,30	-1,67

2.4.5. Phân tích định lượng TC

Nguyên tắc

Phân tích định lượng TC dựa theo kết quả của phương pháp HPLC, so sánh với đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính giữa diện tích pic S (mAU.phút) và nồng độ C (mg/L) của TC.

Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ TC

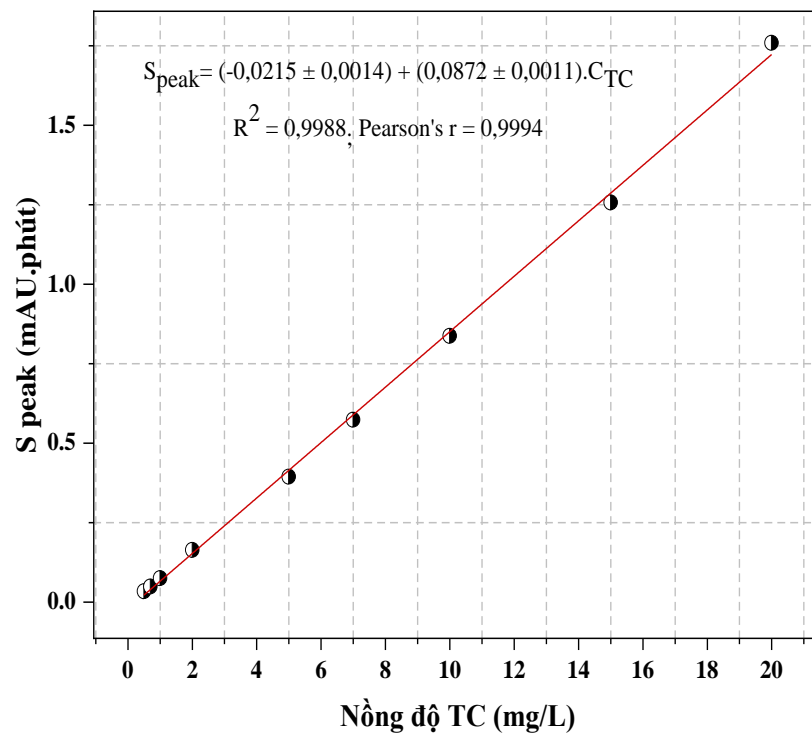
Việc xây dựng đường chuẩn TC được tiến hành như sau: Dung dịch gốc TC 100 mg/L được pha trong metanol, và bảo quản ở nhiệt độ 4 °C. Các dung dịch chuẩn làm việc TC được pha loãng từ TC gốc với dung môi là pha động.

Các dung dịch chuẩn làm việc được chuẩn bị trước khi thực hiện phân tích, hạn sử dụng trong vòng 7 ngày và bảo quản ở 4 °C. Sau đó tiến hành đo diện tích peak của các dung dịch chuẩn tại bước sóng 355 nm, ghi lại các giá trị diện tích pic (S) và

nồng độ (C) tương ứng của TC. Vẽ đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa C và S. Kết quả được trình bày trong *Bảng 2.3* và *Hình 2.5*.

Bảng 2.3. Sự phụ thuộc của diện tích pic (mAU.phút) vào nồng độ TC (mg/L)

STT	Nồng độ TC (mg/L)	S pic (mAU.phút)
1	0,5	0,0338
2	0,7	0,0486
3	1,0	0,0750
4	2,0	0,1639
5	5,0	0,3943
6	7,0	0,5733
7	10,0	0,8376
8	15,0	1,2568
9	20,0	1,7591



Hình 2.5. Đồ thị đường chuẩn TC có nồng độ 0,5 – 20 mg/L

Phương pháp sắc ký lỏng kết hợp phổ khối lượng (HPLC-MS)

Cuối thập niên 80, mới có sự đột phá thật sự với kỹ thuật ion hóa tại áp suất khí quyển (Atmospheric Pressure Ionization – API).

Ưu điểm nổi bật của API là khả năng hình thành ion tại áp suất khí quyển ngay trong buồng ion hóa. Điều này khác biệt với các kiểu ion hóa sử dụng trước đó cho LC/MS như bắn phá nguyên tử nhanh với dòng liên tục (continuous flow- fast atom bombardment CF-FAB) hay như tia nhiệt (thermospray – TS) đều đòi hỏi áp suất thấp. Một thuận lợi nữa của API là sự ion hóa mềm (soft ionization), không phá vỡ cấu trúc của hợp chất cần phân tích nhờ đó thu được khối phổ của ion phân tử. Ngoài ra, với kỹ thuật này, người ta có thể điều khiển được quá trình phá vỡ ion phân tử để tạo ra những ion con tùy theo yêu cầu phân tích.

Có ba kiểu hình thành ion ứng dụng cho nguồn API trong LC/MS:

(1) Ion hóa tia điện (electrospray ionization – ESI); (2) Ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển (atmospheric pressure chemical ionization – APCI); (3) Ion hóa bằng photon tại áp suất khí quyển (Atmospheric Pressure Photoionization – APPI).

Hiện nay, có bốn kiểu đầu dò khối phổ chính đang được sử dụng bao gồm:

(i) Đầu dò khối phổ bẫy ion (Ion Trap, IT); (ii) Đầu dò khối phổ cộng hưởng cyclotron sử dụng phép biến đổi Fourier (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, FTICR hay FT-MS); (iii) Đầu dò khối phổ thời gian bay (Time-of-Flight, TOF); (iv) đầu dò khối phổ tứ cực (Quadrupole).

Chúng rất khác nhau về thiết kế và thao tác, với những ưu và nhược điểm riêng. Đối với loại bẫy ion, các ion trước hết được bắt hoặc “mắc bẫy” trong một khoảng thời gian nhất định rồi được phân tích bằng MS hoặc MS/MS. Loại máy này được sử dụng khá rộng rãi (xét theo những công bố khoa học). Tuy nhiên, chúng có độ chính xác không cao do chỉ có một số lượng khá hạn chế các ion có thể tích lũy vào tâm điểm trước khi được tích điện trong không gian, do vậy có thể phản ánh sai lệch sự phân bố và phép đo. Người ta cũng đã tiến hành cải tiến kỹ thuật trên bằng sự phát triển các bẫy ion “tuyến tính” hoặc “hai chiều” khi những ion được tập hợp

trong một thể tích hình ống lớn hơn bảy ion ba chiều truyền thống, cho phép làm tăng độ nhạy, độ phân giải và độ chính xác [204], [159].

Trong luận án này, các chất trung gian xuất hiện trong quá trình phân hủy tetracycline được xác định bằng phương pháp LC/MSD-Trap-SL kết hợp cùng với phương pháp khối phổ được ion hóa theo phương pháp ESI trên máy Agilent tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

2.4.6. Ứng dụng xử lý nước thải nuôi tôm trên vật liệu TiO_2 pha tạp C, N, S

Nước thải nuôi tôm được lấy từ xã Phước Thuận, huyện Tuy Phước, tỉnh Bình Định. Toàn bộ kỹ thuật lấy mẫu và phân tích các chỉ tiêu môi trường được tiến hành theo đúng các quy định của tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN 6663-3:2016; ISO 5667-3:2012) về Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 3: Bảo quản và xử lý mẫu nước.

Phương pháp lấy mẫu

Kết quả phân tích cuối cùng không chỉ phụ thuộc vào kết quả trong phòng thí nghiệm mà còn phụ thuộc vào ngay từ lúc lấy mẫu, cách bảo quản, khi chuyên chở và lưu mẫu. Nếu lấy mẫu không đúng quy cách dẫn đến kết quả sau này sẽ sai. Để tránh được điều này đòi hỏi phải tuân thủ đúng quy tắc lấy mẫu. Việc lấy mẫu phải thận trọng đảm bảo yêu cầu cơ bản, tiêu biểu đặc tính của nước tại nơi khảo sát. Vì đây là mẫu nước thải nuôi tôm nên vị trí lấy mẫu ở tại điểm xả thải.

Dụng cụ lấy mẫu:

Để lấy mẫu nước ta dùng bình chứa có nắp đậy. Dụng cụ phải được khử trùng sạch sẽ trước khi lấy để đảm bảo các yêu cầu:

- Không làm nhiễm bẩn, mất chất phân tích.
- Phù hợp với đối tượng mẫu và phù hợp với dạng mẫu thực tế.
- Không có tương tác với các chất mẫu khi chuyên chở và bảo quản.
- Dụng cụ lấy mẫu phải dán nhãn, ghi ngày giờ, địa điểm lấy mẫu.

Cách lấy mẫu

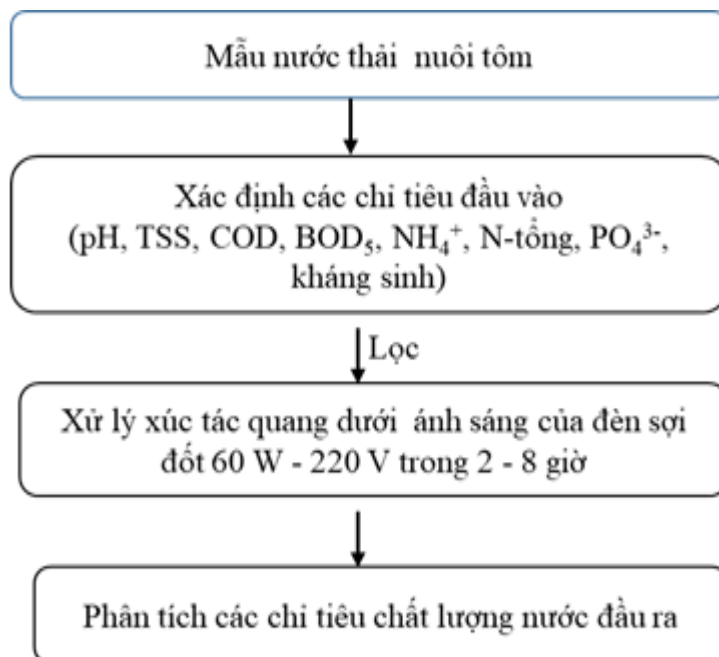
Tráng rửa bình lấy mẫu bằng nước chuẩn bị lấy 2 – 3 lần rồi cho nước thải vào can 30 lít và đậy nắp liền. Sau đó vận chuyển đến phòng thí nghiệm Công nghệ môi trường phân tích các chỉ tiêu.

Phương pháp phân tích

Mẫu nước thải trước và sau khi thử nghiệm của mô hình thử nghiệm được đem phân tích ở phòng thí nghiệm Công nghệ môi trường – Khoa Khoa học tự Nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn.

2.4.6.1. Đánh giá khả năng quang xúc tác xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO₂-500

Dựa trên những kết quả thực nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO₂ biến tính trong việc phân hủy kháng sinh TC cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xúc tác quang, các điều kiện tốt nhất để nâng cao hiệu suất xúc tác được lựa chọn và thí nghiệm nghiên cứu khả năng quang xúc tác xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO₂-500 được tiến hành như sơ đồ *Hình 2.6*.

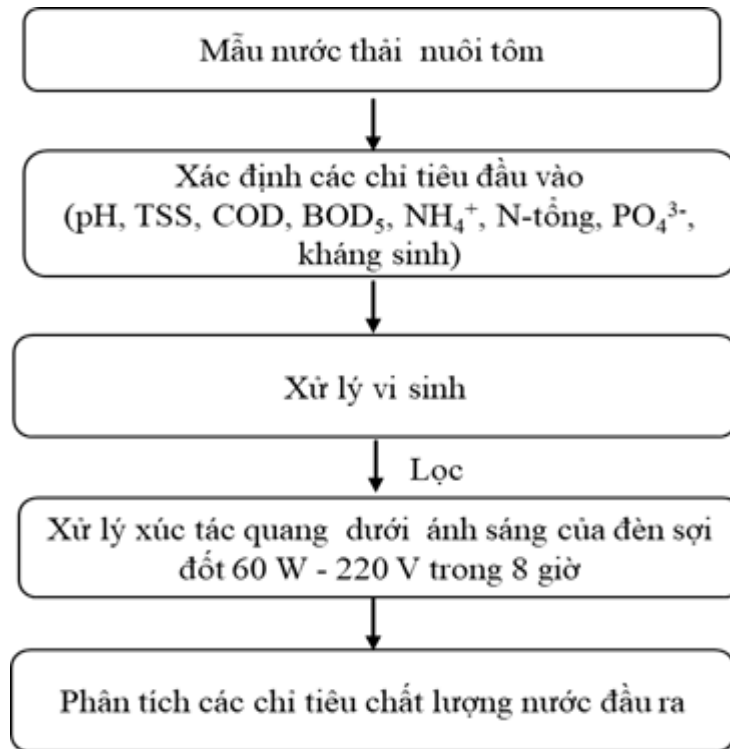


Hình 2.6. Quy trình thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO₂-500

2.4.6.2. Khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm trên cơ sở kết hợp phản ứng quang xúc tác với phương pháp sinh học

Chế phẩm vi sinh Remediate xử lý nước thải nuôi tôm, nồng độ vi sinh 7 ppm là thích hợp cho hoạt động của các vi sinh hiếu khí, thời gian xử lý là 120 giờ. Mô

hình thí nghiệm khả năng xử lý nước thải nuôi tôm trên cơ sở kết hợp phản ứng quang xúc tác với phương pháp sinh học được bố trí như *Hình 2.7*.

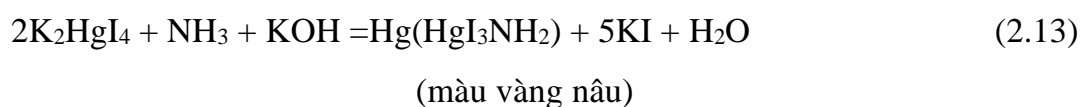
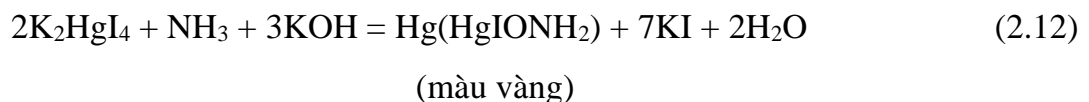


Hình 2.7. Quy trình xử lý nước thải nuôi tôm trên cơ sở kết hợp phản ứng quang xúc tác với phương pháp sinh học

2.5. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÁC CHỈ TIÊU ĐẶC TRƯNG TRONG NƯỚC THẢI NUÔI TÔM

2.5.1. Xác định NH_4^+ bằng phương pháp trắc quang (TCVN 6179 -1:1996)

Ammonium trong môi trường kiềm phản ứng với thuốc thử Nessler (K_2HgI_4), tạo thành phức có màu vàng hay màu nâu sẫm phụ thuộc vào hàm lượng amoni có trong nước. Phương trình phản ứng:



Lấy 10 mL mẫu đem lọc, sau đó hút 2 mL nước đã lọc cho vào ống nghiệm, thêm vào đó 1 mL dung dịch muối seignette ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pha loãng cho

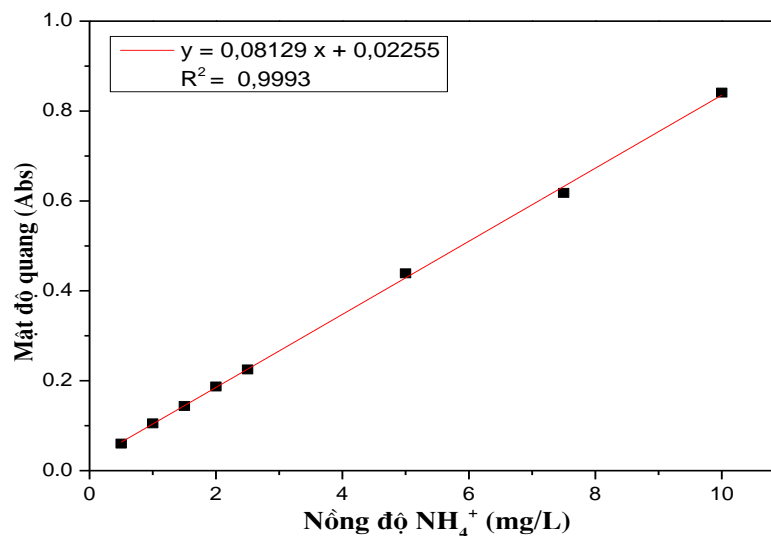
đến gần 24 mL bằng nước cất. Cho tiếp 1 mL thuốc thử nessler, lắc đều, rồi thêm nước cất cho đến vạch 25 mL, lắc đều, để yên cho ổn định màu. Đo quang ở bước sóng 430 nm.

Xây dựng đường chuẩn:

Đường chuẩn NH_4^+ được xây dựng trong khoảng nồng độ từ 0,5 - 10,0 mg NH_4^+ /L. Tiến hành tương tự như trên, kết quả xây dựng được đường chuẩn trình bày trong *Bảng 2.4* và *Hình 2.8*.

Bảng 2.4. Sự phụ thuộc của mật độ quang A vào nồng độ NH_4^+ (mg/L)

Nồng độ (mg/L)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Mật độ quang	0,060	0,105	0,144	0,187	0,225	0,439	0,618	0,841

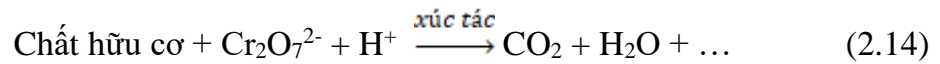


Hình 2.8. Đồ thị đường chuẩn NH_4^+ có nồng độ 0,5 – 10 mg/L

Hàm lượng NH_4^+ được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis hiệu CE-2011 tại Khoa Khoa học Tự Nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn.

2.5.2. Xác định COD bằng phương pháp trắc quang [149]

Phần lớn các chất hữu cơ đều bị oxy hóa bởi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong môi trường acid, ở nhiệt độ 160 °C. Phản ứng diễn ra theo phương trình sau:



Sau khi phản ứng oxy hóa xảy ra hoàn toàn, ta định phân lượng dicromat dư bằng phương pháp so màu.

Phương pháp đun hoàn lưu kín

– Rửa ống COD loại 16*100 mm và nút bằng dung dịch H₂SO₄ 20% trước khi sử dụng.

– Cho vào ống COD 2,5 mL mẫu cần 1,5 mL dung dịch K₂Cr₂O₇ 0,1N, 3,5 mL dung dịch H₂SO₄. Lưu ý phản ứng xảy ra mạnh nên cần cho acid cẩn thận, chảy dọc theo thành ống nghiệm. Sau đó, lắc mẫu thật đều.

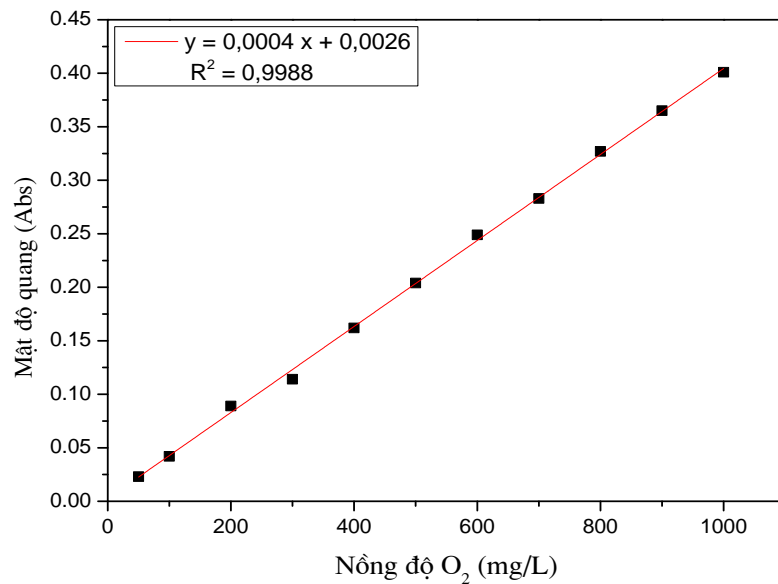
– Cho ống COD vào máy phá mẫu ở nhiệt độ 160 °C trong 2 giờ.

– Để nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó đem đo dung dịch bằng phương pháp so màu ở bước sóng 605 nm. Chú ý khi đo cần tránh để dung dịch đục hoặc có bọt khí vì những yếu tố này có thể làm sai kết quả phân tích.

Xây dựng đường chuẩn COD: Pha các dung dịch chuẩn có nồng độ O₂ từ 50 - 1000 mg O₂/L, đo mật độ quang của các dung dịch chuẩn tại bước sóng 605 nm. Vẽ đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa C và A. Kết quả được trình bày trong *Bảng 2.5* và *Hình 2.9*.

Bảng 2.5. Kết quả xây dựng đường chuẩn COD (mg/L)

Nồng độ O ₂ (mg/L)	Mật độ quang	Nồng độ O ₂ (mg/L)	Mật độ quang
50	0,023	600	0,249
100	0,042	700	0,283
200	0,089	800	0,327
300	0,114	900	0,365
400	0,162	1000	0,401
500	0,204		



Hình 2.9. Đồ thị đường chuẩn COD có nồng độ 50 – 1000 mg O₂/L

Thí nghiệm được tiến hành trên máy phá mẫu COD ECO 16 Thermoreactor-Velp. Giá trị COD được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis hiệu CE-2011 tại Khoa Khoa học Tự Nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn.

2.5.3. Xác định BOD₅ (TCVN 4566:1988)

Trung hòa mẫu nước thải cần phân tích và pha loãng bằng những lượng khác nhau của một loại nước pha loãng có hoặc không chứa các chất gây ức chế sự nitrat hóa. Ủ ở nhiệt độ xác định thường là 20 °C trong một thời gian xác định (5 ngày) trong bình kín, tối màu. Phương trình phản ứng tổng quát có thể biểu diễn như sau:



Khả năng phản ứng phân hủy chất hữu cơ được xác định thông qua giá trị BOD phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ chất hữu cơ có trong mẫu phân tích. Để loại trừ ảnh hưởng của nhiệt độ, thí nghiệm được tiến hành ở 20 °C. Nếu ủ trong thời gian 20 ngày lượng chất phản ứng khoảng 95%, còn ủ trong 5 ngày thì lượng chất phân hủy đạt 80-85%. Thời gian ủ 5 ngày còn có tác dụng loại trừ ảnh hưởng của quá trình oxi hóa amoni do vi khuẩn *Nitrosomonas* và *Nitrobacter* gây ra.

Cách tiến hành: lấy 150 mL mẫu điều chỉnh pH = 6,5 – 7,5, thêm 1 mL mỗi dung dịch: photphat, MgSO₄, CaCl₂, FeCl₃ rồi cho vào chai đậy kín có đầu đọc chỉ số BOD, ủ 5 ngày trong tủ BOD ở 20 °C. Lấy KOH (dạng viên) cho vào hồ cao su

màu đen trên mỗi miệng chai. Theo dõi chỉ số BOD hằng ngày. Giá trị chỉ số BOD ngày thứ 5 chính là hàm lượng BOD₅.

Thí nghiệm được tiến hành trong tủ ủ âm lạnh BOD FOC 215 của hãng Velp tại Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn.

2.5.4. Xác định TSS (TCVN 6625:2000)

Sử dụng phương pháp sấy khô mẫu ở nhiệt độ 105 °C cho nước bay hơi đến khối lượng không đổi để xác định hàm lượng chất rắn có trong mẫu nước.

Cách tiến hành: sấy khô giấy lọc trong tủ sấy ở 105 °C, để ổn định trong 15 phút ở buồng hút ẩm. Lấy ra cân khối lượng và ghi lại khối lượng. Cho 100 mL mẫu nước thải qua giấy lọc, sấy và cân lại khối lượng.

$$TSS = (M_2 - M_1)1000/V \text{ (mg/L)} \quad (2.16)$$

Trong đó: M₂: Khối lượng giấy lọc sau khi sử dụng

M₁: Khối lượng giấy lọc trước khi sử dụng

V: Thể tích của mẫu nước đã lọc

Nước thải được lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh hiệu Advantec với kích thước lỗ trống là 0,45 µm. Thí nghiệm được tiến hành tại Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn.

2.5.5. Phương pháp phân tích tổng nitơ

Theo TCVN 6638:2000 – Chất lượng nước – Xác định nitrogen – Vô cơ hóa xúc tác sau khi khử bằng hợp kim Devarda

Nguyên tắc của phương pháp

Dùng hợp kim Devarda để khử các hợp chất nitơ về amoniac. Sau khi làm bay hơi đến gần khô thì chuyển nitrogen thành amoniac sulfate khi có mặt sulfuric acid đậm đặc chứa kali sulfate ở nồng độ cao để làm tăng nhiệt độ sôi của hỗn hợp, đồng thời có mặt đồng để làm xúc tác.

Giải phóng amoniac khỏi hỗn hợp bằng cách thêm kiềm và nước cất vào dung dịch boric acid /chỉ thị. Xác định lượng amoniac trong phần cất ra bằng cách chuẩn độ với acid hoặc đo phổ ở bước sóng 655 nm.

Chỉ tiêu N-tổng được xác định ở phòng Phân tích nước, Trạm xử lý nước thải tập trung Phú Tài, Bình Định.

2.5.6. Phương pháp phân tích phosphorus

Xác định phosphorus trong nước - Phương pháp đo phổ dùng ammoni molipdat
Nguyên tắc của phương pháp

PO_4^{3-} : Phản ứng giữa ion octophotphat và dung dịch molipdic acid và ion antimon sẽ tạo ra phức chất antimon phosphorusmolipdat. Khử phức chất bằng ascorbic acid tạo thành phức chất molipden màu xanh đậm.

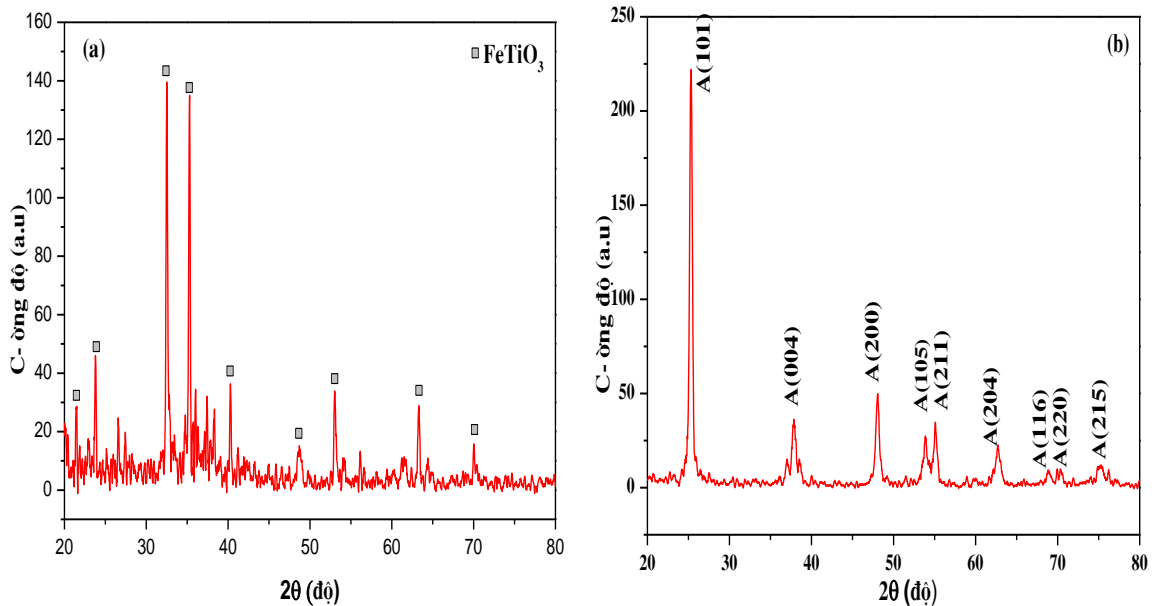
Chỉ tiêu photphat PO_4^{3-} được xác định ở Phòng Phân tích nước, Trạm xử lý nước thải tập trung Phú Tài, Bình Định.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. VẬT LIỆU TiO₂ ĐIỀU CHẾ TỪ QUẶNG ILMENITE

3.1.1. Đặc trưng vật liệu TiO₂

Thành phần của quặng Ilmenite và thành phần pha của vật liệu TiO₂ được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày trên *Hình 3.1*.

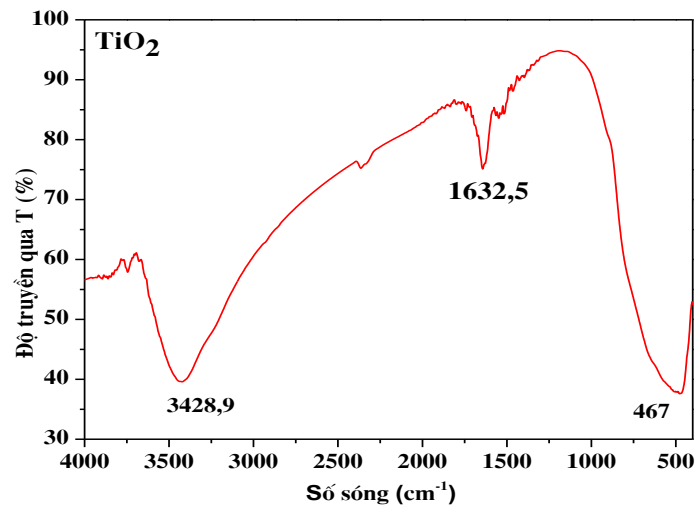


Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X: (a) quặng Ilmenite và (b) vật liệu TiO₂

Từ giảm đồ XRD ở *Hình 3.1* cho thấy thành phần chính của quặng Ilmenite (a) là FeTiO₃ (PDF NO. 29-0733) [132] và cấu trúc tinh thể của TiO₂ (b) ở dạng pha anatase với các pic nhiễu xạ đặc trưng tại góc $2\theta = 25,25; 37,88; 48,45; 53,9; 55,0$ và $62,6^\circ$ (theo thẻ chuẩn JCPDS 21-1272). Kích thước tinh thể trung bình của TiO₂ được tính theo phương trình Debye-Scherrer là 14,39 nm.

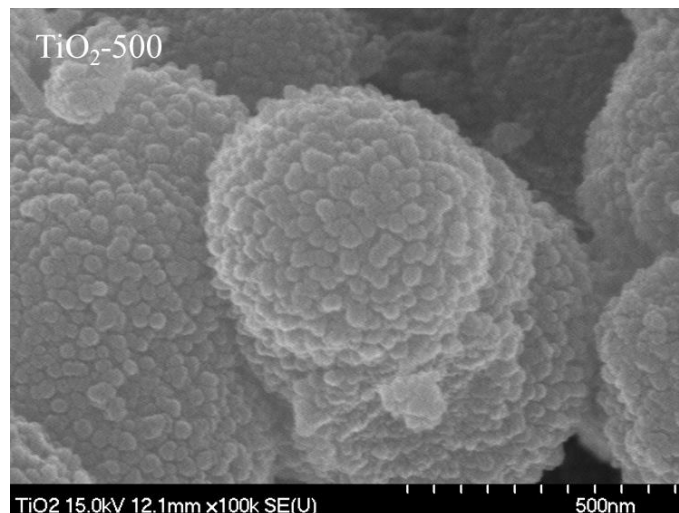
Đặc điểm liên kết trong vật liệu được khảo sát bởi phổ hồng ngoại, kết quả được trình bày trong *Hình 3.2*.

Kết quả từ *Hình 3.2* cho thấy các pic đặc trưng tại các số sóng 3428,9; 1632,5; 467 cm⁻¹. Trong đó, các pic tại số sóng 3428,9 và 1632,5 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết O-H trong các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt. Pic cực đại giữa 400 - 500 cm⁻¹ được cho là dao động hóa trị của liên kết Ti-O của TiO₂ [56].



Hình 3.2. Phổ IR của vật liệu TiO₂

Hình thái bề mặt của sản phẩm TiO₂ được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét, ảnh chụp SEM được trình bày trên *Hình 3.3*.

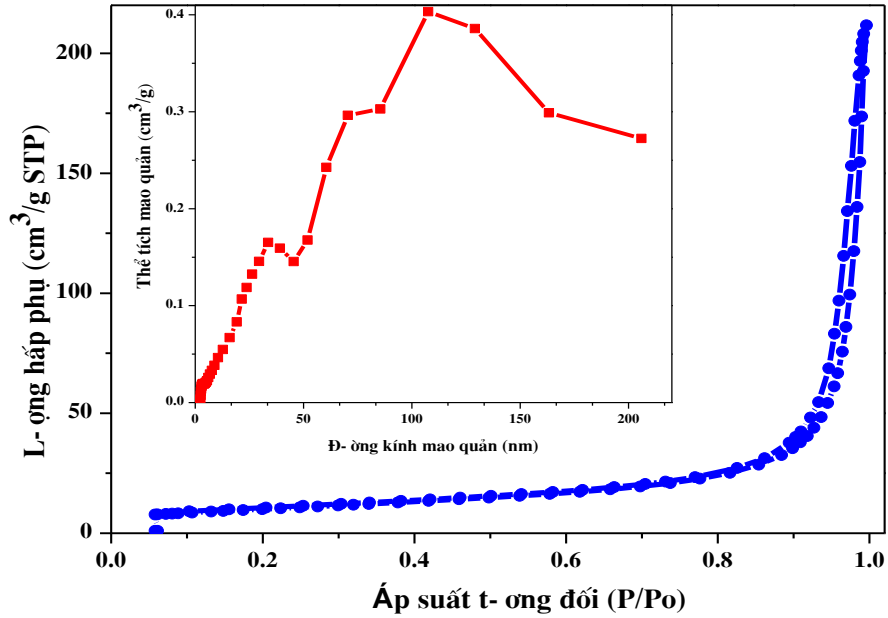


Hình 3.3. Ảnh SEM của vật liệu TiO₂

Kết quả ảnh SEM cho thấy các hạt TiO₂ thu được có dạng hình cầu, kích thước đồng đều. Diện tích bề mặt riêng và tính chất xốp của các mẫu vật liệu được xác định theo phương pháp BET, kết quả được trình bày ở *Hình 3.4*.

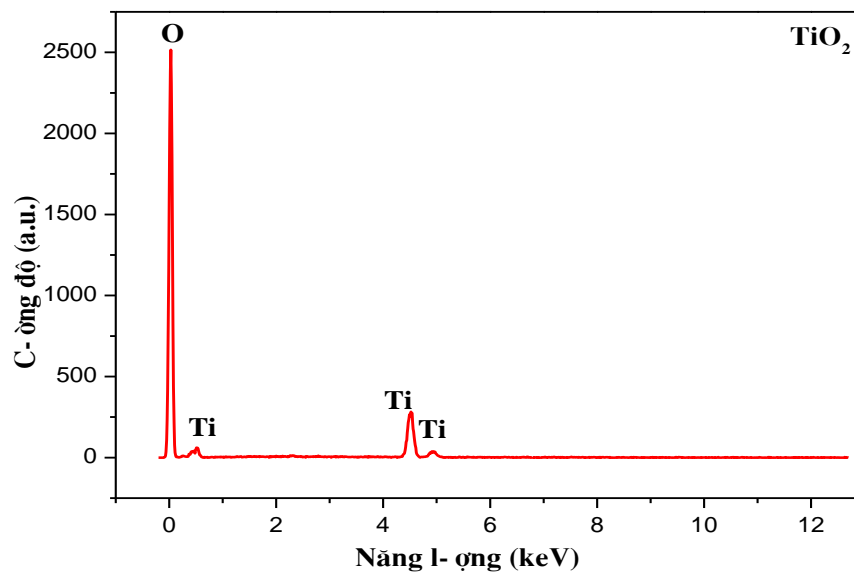
Kết quả trên *Hình 3.4* cho thấy đường cong đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ của mẫu vật liệu TiO₂ thuộc loại IV với vòng trễ kiểu H1 đều đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình. Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu TiO₂ dốc mạnh ở vùng áp suất tương đối $P/P_0 = 0,9 - 1,0$ đặc trưng cho mao quản lớn và có vòng trễ nhỏ do hiện tượng ngưng tụ mao quản. Điều này cho thấy các hạt

TiO₂ có thể đã kết dính lại với nhau tạo ra các mao quản lớn, với đường kính mao quản trung bình theo BJH là 36,69 nm.



Hình 3.4. Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N₂ ở 77 K và đường cong phân bố đường kính mao quản theo BJH của vật liệu TiO₂

Để kiểm tra sự có mặt của các nguyên tố trong mẫu TiO₂ điều chế, mẫu được đặc trưng bằng phổ EDX. Kết quả được trình bày ở Hình 3.5 và Bảng 3.1.



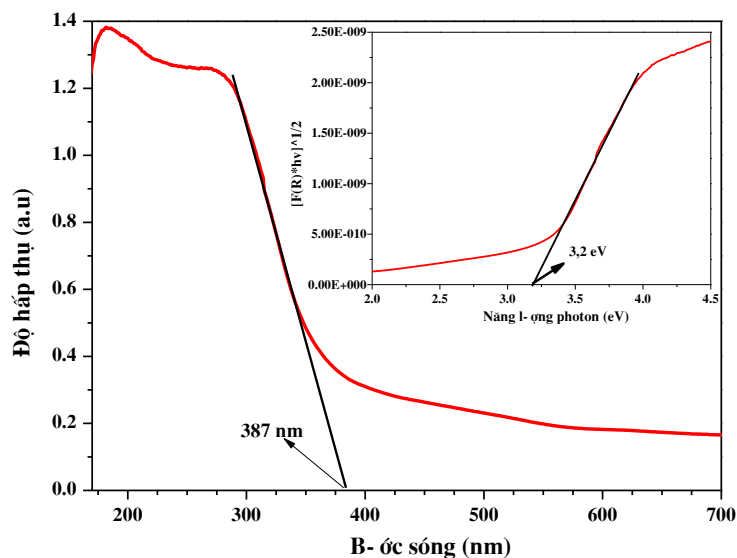
Hình 3.5. Phổ EDX của vật liệu TiO₂

Từ phổ EDX ở *Hình 3.5* và *Bảng 3.1* chỉ ra rằng vật liệu TiO₂ điều chế được gồm các nguyên tố chính là titan, oxi tương ứng % theo khối lượng là 22,61 và 76,74%. Độ tinh khiết đạt 99,35%, thành phần tạp chất chiếm 0,65%, điều này cho thấy vật liệu TiO₂ thu được có độ tinh khiết khá cao, thành phần cơ bản là TiO₂.

Bảng 3.1. Thành phần hóa học của mẫu TiO₂ điều chế từ quặng Ilmenite

Thành phần	Phần trăm khối lượng (%)
Ti	22,61
O	76,74
Tạp chất khác	0,65
Tổng	100

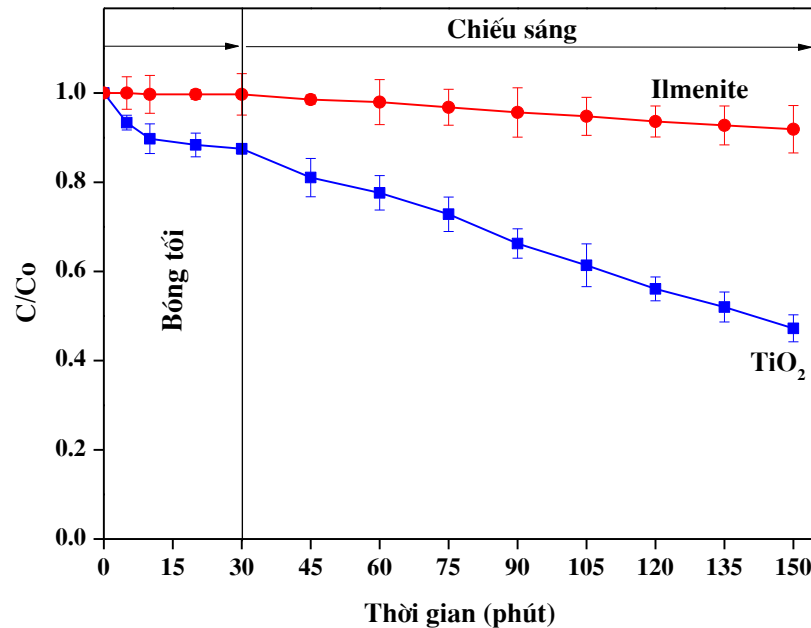
Tính chất quang và giá trị năng lượng vùng cấm của TiO₂ được xác định bằng phương pháp UV-Vis-DRS, kết quả được thể hiện trên *Hình 3.6*. Từ kết quả thực nghiệm, đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vào năng lượng photon $h\nu$. Bằng cách ngoại suy đường cong trên *Hình 3.6*, độ rộng vùng cấm của TiO₂ pha anatase được xác định là 3,2 eV. Giá trị này phù hợp với kết quả đã được Valencia và cộng sự công bố [201]. Sự hấp thụ ánh sáng từ bước sóng 187 nm và kết thúc ở bước sóng 387 nm trong vùng tử ngoại.



Hình 3.6. Phổ UV-Vis – DRS của vật liệu TiO₂

3.1.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO₂

Một vài báo cáo cho thấy một số khoáng vật tự nhiên chứa TiO thể hiện hoạt tính quang xúc tác trong quá trình oxy hóa nâng cao [91], [117]; do vậy, sự có mặt của quặng Ilmenite thô được tiến hành kiểm tra hoạt tính quang xúc tác như một kênh tham khảo. Hình 3.7 trình bày động học của sự phân hủy kháng sinh TC đối với Ilmenite thô và TiO₂. Kết quả trên Hình 3.7 cho thấy, Ilmenite thô không thể hiện hoạt tính quang xúc tác để oxy hóa TC, điều này là do tính chất trơ về mặt hóa học của khoáng vật Ilmenite. Đối với TiO₂, cân bằng hấp phụ/giải hấp phụ trong bóng tối đạt được sau 30 phút đạt khoảng 14,69% và sau 120 phút chiếu sáng hiệu suất phân hủy TC thu được khoảng 50%.



Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị C/Co vào thời gian (phút) của khoáng vật Ilmenite và TiO₂

(ĐKTN: $C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W)

Tóm lại, qua quá trình nghiên cứu chúng tôi đã điều chế thành công vật liệu TiO₂ từ quặng Ilmenite Bình Định. Để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO₂, chúng tôi bố trí thí nghiệm TiO₂ pha tạp các nguyên tố phi kim gồm cacbon, nitơ, lưu huỳnh.

3.2. VẬT LIỆU TiO_2 BIẾN TÍNH

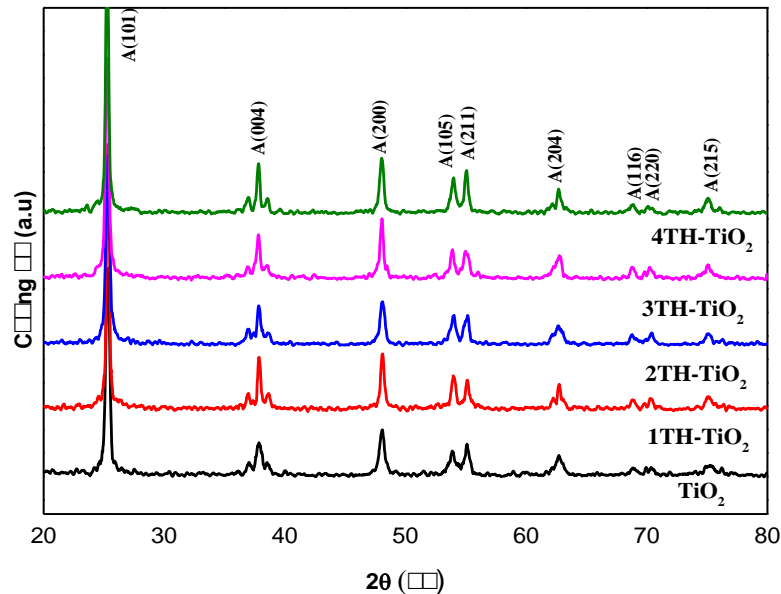
3.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa thiourea/ TiO_2 trong vật liệu TiO_2 đồng pha tạp C, N, S đến hoạt tính quang xúc tác

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa thiourea/ TiO_2 , chúng tôi tổng hợp 4 mẫu vật liệu với các tỷ lệ mol thiourea : TiO_2 lần lượt là 1, 2, 3 và 4, các mẫu được kí hiệu là xTH- TiO_2 ($x = 1, 2, 3, 4$).

3.2.1.1. Đặc trưng vật liệu TiO_2 đồng pha tạp C, N, S

Thành phần pha của vật liệu được khảo sát bởi giản đồ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 3.8.

Từ giản đồ XRD trên Hình 3.8 cho thấy các pic nhiễu xạ của các mẫu vật liệu sau khi pha tạp xTH- TiO_2 tương tự như vật liệu TiO_2 , nhưng cường độ có sự thay đổi. Kết quả cho thấy các vật liệu TiO_2 và xTH- TiO_2 có chứa các pic đặc trưng tại giá trị $2\theta = 25,3; 37,8; 48,1; 53,9; 55,0; 62,6; 68,8; 70,3$ và $75,1^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) và (215) của pha anatase [137], [200]. Qua kết quả trên, có thể kết luận rằng việc pha tạp C, N, S không ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc pha của TiO_2 .



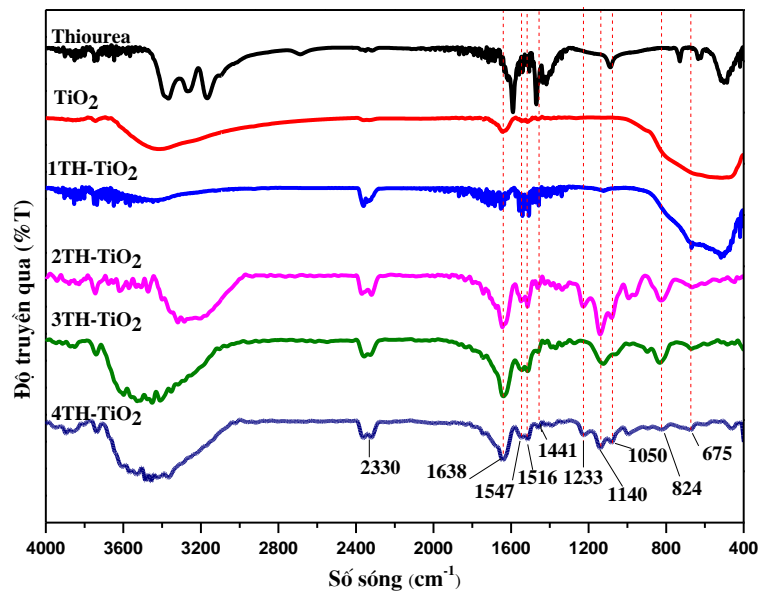
Hình 3.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 và xTH- TiO_2 ($x = 1, 2, 3, 4$)

Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu xTH-TiO₂ được tính theo phương trình Debye-Scherrer và được trình bày ở *Bảng 3.2*. Từ *Bảng 3.2* có thể thấy sự pha tạp đã làm giảm kích thước tinh thể so với TiO₂ ban đầu không pha tạp.

Bảng 3.2. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu TiO₂ và xTH-TiO₂

Mẫu	TiO ₂	1TH-TiO ₂	2TH-TiO ₂	3TH-TiO ₂	4TH-TiO ₂
Kích thước (nm)	14,39	8,97	9,54	9,86	10,01

Liên kết hóa học trong vật liệu xTH-TiO₂ được đặc trưng bởi phổ hồng ngoại, kết quả được trình bày ở *Hình 3.9*.



Hình 3.9. Phổ IR của các mẫu thiourea, TiO₂ và xTH-TiO₂ (x = 1, 2, 3, 4)

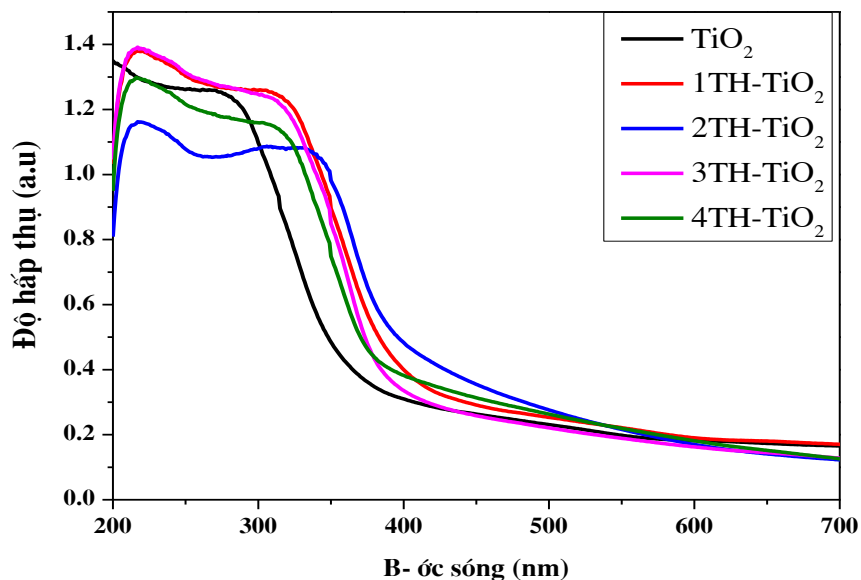
Phổ IR các mẫu thiourea, TiO₂ và xTH-TiO₂ trong khoảng 400 - 4000 cm⁻¹ được thể hiện trong *Hình 3.9*. Pic tù hấp thụ khoảng 3400 cm⁻¹ và pic ở 1638 cm⁻¹ là tín hiệu lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết O-H của phân tử nước hấp phụ trên bề mặt và của nhóm hydroxyl trên bề mặt vật liệu [213], [71].

Pic tại số sóng 2330 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O của phân tử CO₂ hấp phụ trên bề mặt vật liệu [140]. Dải hấp thụ trong khoảng 1516-1567 cm⁻¹ tương ứng với phối tử nitrate [222].

Theo A.Brindha và cộng sự [59] pic có số sóng tại 1441cm^{-1} đặc trưng cho nhóm liên kết Ti-O-N. Trong vùng dưới 1000 cm^{-1} , một số đỉnh được gán cho các dải hấp thụ của dao động biến dạng của các liên kết Ti-O-Ti, Ti-O và O-Ti-O [115]. Theo Cheng và cộng sự [71] các pic ở số sóng $1233, 1140$ và 1050 cm^{-1} có thể quy kết cho dao động đặc trưng từ phối tử hai càng của các nhóm S-O đến ion Ti^{4+} . Rõ ràng, so với TiO_2 tinh khiết, sự pha tạp đồng thời ba nguyên tố C, N, S vào TiO_2 đã làm tăng sự hấp phụ các phân tử nước và các nhóm hydroxyl trên bề mặt tạo ra các bẫy electron để nâng cao hiệu quả phân tách electron và lỗ trống quang sinh tăng cường sự phân hủy quang xúc tác của dung dịch TC.

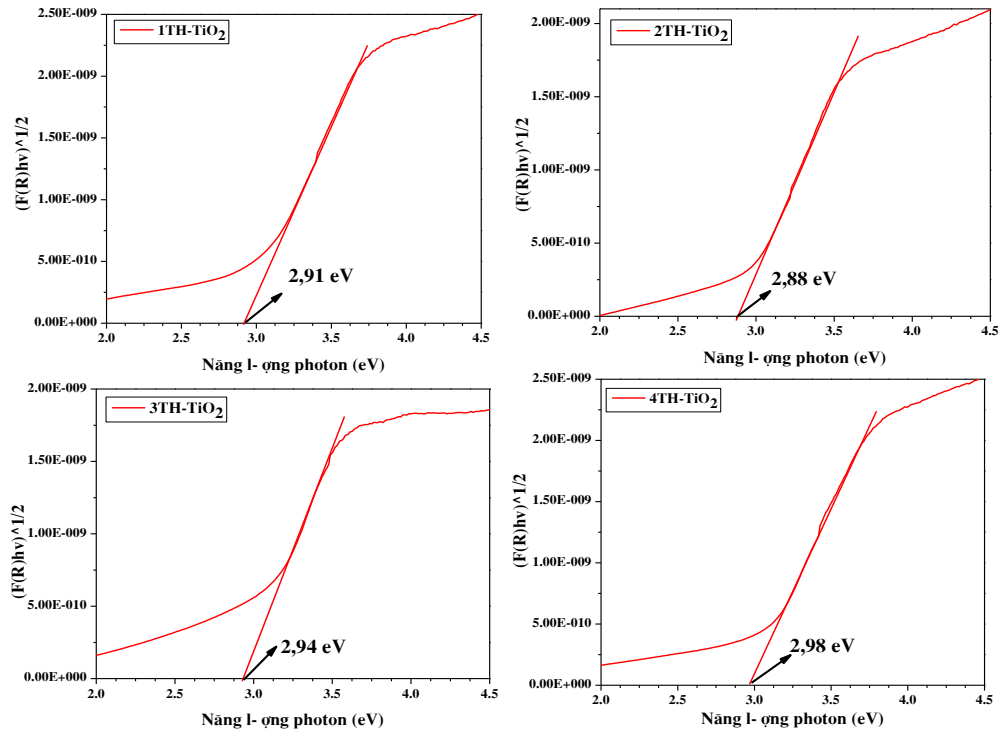
Để khảo sát khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu TiO_2 pha tạp ở các tỷ lệ mol khác nhau, các vật liệu xTH- TiO_2 được đặc trưng bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại-khả kiến, kết quả đo phổ UV-Vis-DRS và xác định E_g theo hàm Kubelka-Munk được trình bày trên các Hình 3.10 và 3.11.

Kết quả từ Hình 3.10 cho thấy, tất cả các vật liệu xTH- TiO_2 đều có bờ hấp thụ được mở rộng về phía vùng khả kiến so với vật liệu TiO_2 , đặc biệt là vật liệu 2TH- TiO_2 . Điều này có thể là do sự pha tạp của các nguyên tố C, N, S đã làm hẹp năng lượng vùng cấm của TiO_2 [83], [215].



Hình 3.10. Phổ UV-Vis-DRS của xTH- TiO_2 ($x = 0, 1, 2, 3, 4$)

Năng lượng vùng cấm của các mẫu xTH-TiO₂ được xác định theo hàm Kubelka–Munk (Hình 3.11) đều thấp hơn so với vật liệu TiO₂, trong đó vật liệu 2TH-TiO₂ có năng lượng vùng cấm thấp nhất là 2,88 eV.



Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk vào năng lượng photon nhằm ước tính E_g của các mẫu vật liệu xTH-TiO₂

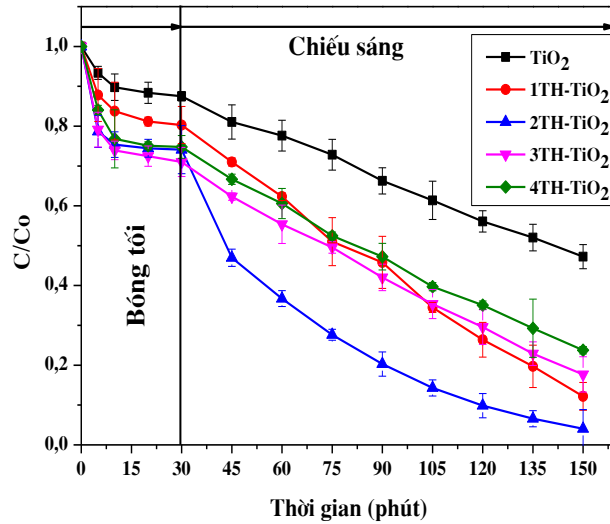
Như vậy, sự có mặt của các nguyên tố phi kim với các tỷ lệ khác nhau có ảnh hưởng đến độ hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của vật liệu.

3.2.1.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Các mẫu vật liệu xTH-TiO₂ được khảo sát hoạt tính quang xúc tác thông qua phản ứng phân hủy TC trong dung dịch nước với nguồn chiếu sáng đèn sợi đốt 60 W - 220 V. Khả năng phân hủy TC của các vật liệu xTH-TiO₂ được trình bày trên Hình 3.12 và Hình 3.13.

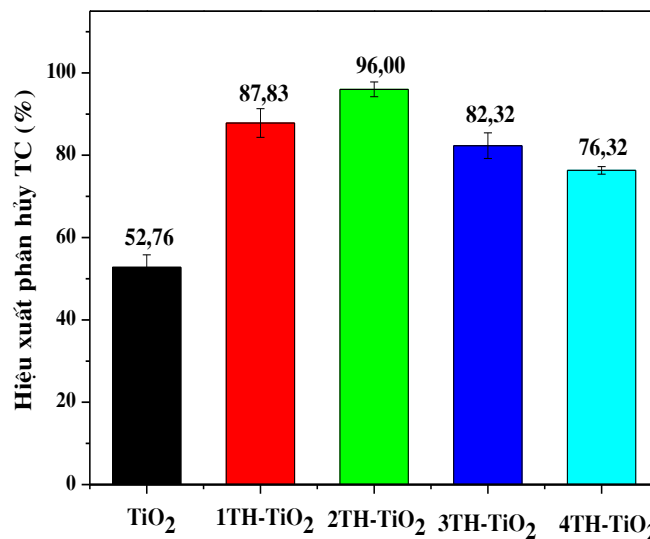
Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy TC dưới điều kiện ánh sáng khả kiến của các mẫu xúc tác sau khi biến tính bởi C, N, S cao hơn so với TiO₂ chưa biến tính. Điều này có thể được giải thích là sự có mặt của các nguyên tố phi kim đã hình thành những mức năng lượng trung gian, giúp giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu nói

chung và do đó làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu [208]. Trong nghiên cứu này, sự pha tạp C, N, S đã mở rộng phản ứng hấp thụ về vùng ánh sáng nhìn thấy, năng lượng vùng cấm giảm, đây có thể là nguyên nhân làm tăng số lượng electron và lỗ trống quang sinh để tham gia vào phản ứng quang xúc tác, tạo nhiều gốc tự do hoạt động, do đó làm tăng hoạt tính quang xúc tác.



Hình 3.12. Đồ thị sự phụ thuộc giá trị C/C_0 vào thời gian (phút) của các mẫu xTH- TiO_2 ($x = 0, 1, 2, 3, 4$)

(ĐKTN: $C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W)



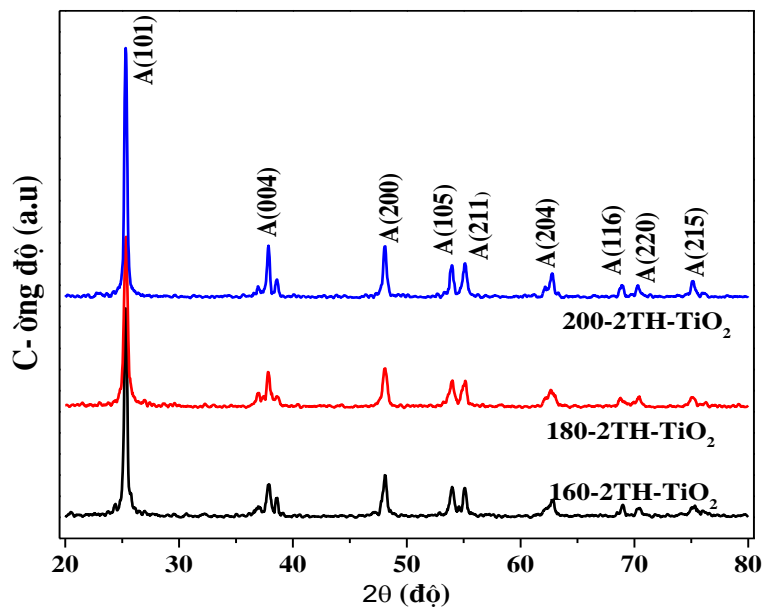
Hình 3.13. Ảnh hưởng của hàm lượng chất pha tạp đến hiệu suất phân hủy TC

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 2TH-TiO₂ là cao nhất, điều này cho thấy hàm lượng pha tạp với tỷ lệ 2:1 là tối ưu, nếu tiếp tục tăng tỷ lệ mol thiourea/TiO₂ lên (3TH-TiO₂, 4TH-TiO₂) thì hoạt tính quang xúc tác giảm điều này có thể do hàm lượng lớn chất pha tạp sẽ làm giảm khoảng cách giữa các vị trí bẫy trong xúc tác quang và tăng tỷ lệ tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh làm giảm hoạt tính xúc tác quang [75], [108], [141]. Do đó, chúng tôi chọn mẫu vật liệu 2TH-TiO₂ cho nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng nhiệt độ thủy nhiệt của vật liệu 2TH-TiO₂ đến hoạt tính quang xúc tác

3.2.2.1. Đặc trưng vật liệu 2TH-TiO₂ ở các nhiệt độ thủy nhiệt

Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu T-2TH-TiO₂ (T=160, 180 và 200 °C) ứng với các nhiệt độ thủy nhiệt khảo sát, được trình bày ở Hình 3.14.



Hình 3.14. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu T-2TH-TiO₂ (T=160, 180 và 200 °C)

Kết quả từ Hình 3.14 cho thấy các mẫu vật liệu T-2TH-TiO₂ ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau đều có các pic nhiễu xạ đặc trưng tại giá trị $2\theta = 25,3; 37,8; 48,1; 53,9; 55,0; 62,6; 68,8; 70,3$ và $75,1^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) và (215) của pha anatase. Khi nhiệt độ thủy

nhệt tăng, cường độ các pic nhiễu xạ tăng, độ rộng của các chân nhiễu xạ hẹp hơn, kích thước tinh thể tăng, vật liệu có độ kết tinh cao.

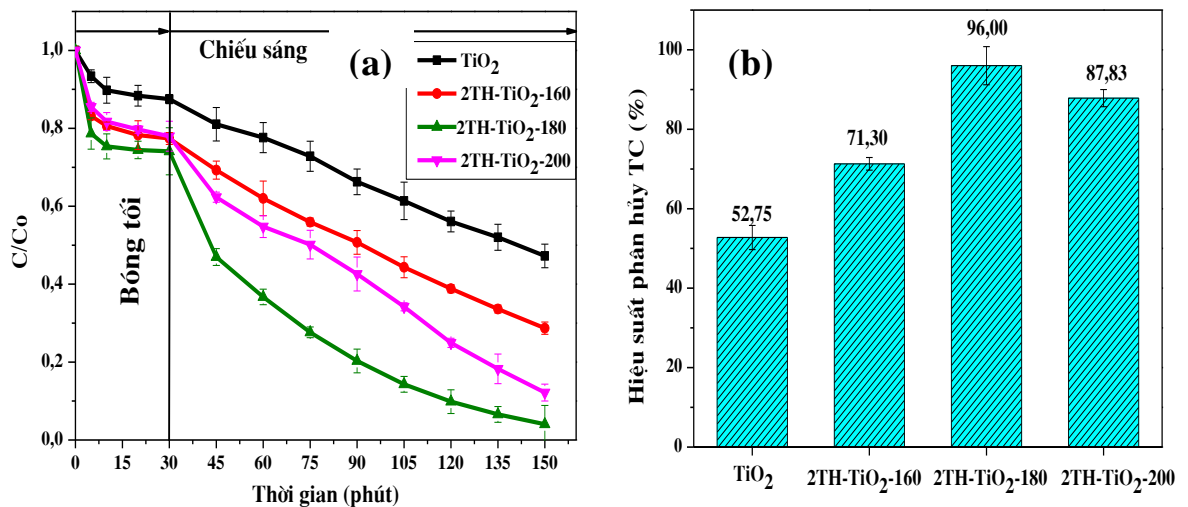
Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu T-2TH-TiO₂ được tính theo phương trình Debye-Scherrer và trình bày ở *Bảng 3.3*, kích thước tinh thể tăng theo chiều tăng của nhiệt độ thủy nhiệt.

Bảng 3.3. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu T-2TH-TiO₂

Mẫu	160-2TH-TiO ₂	180-2TH-TiO ₂	200-2TH-TiO ₂
Kích thước (nm)	7,43	9,54	12,35

3.2.2.2. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu T-2TH-TiO₂

Phản ứng quang xúc tác phân hủy TC (60 mg xúc tác T-2TH-TiO₂; 100 mL dung dịch TC 30 mg/L và thời gian chiếu sáng bằng đèn sợi đốt 60 W là 120 phút). Kết quả khảo sát trình bày trên *Hình 3.15*.



Hình 3.15. (a) Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị C/Co vào thời gian của vật liệu T-2TH-TiO₂; (b) ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hiệu suất phân hủy TC (ĐKTN: C_{TC} = 30 mg.L⁻¹; m_{xúc tác} = 0,6 g.L⁻¹; đèn sợi đốt 60 W)

Nhiệt độ thủy nhiệt khi tổng hợp vật liệu có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu. Ban đầu, khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 160 đến 180 °C, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tăng từ 71,30 lên 96,00%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục nâng nhiệt độ lên 200 °C thì hoạt tính xúc tác của vật liệu giảm, chỉ đạt 87,83%. Hoạt tính quang

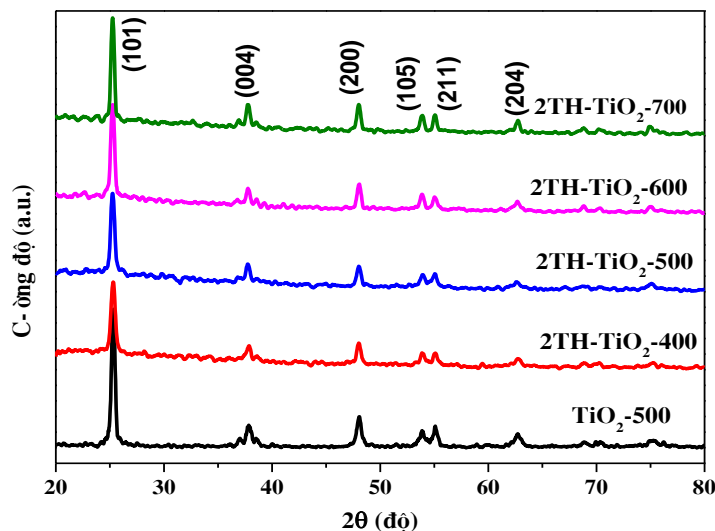
xúc tác của các mẫu pha tạp cao hơn so với TiO_2 . Trong đó, vật liệu 180-2TH- TiO_2 có hiệu suất quang xúc tác cao nhất điều này có thể do mẫu vật liệu 180-2TH- TiO_2 có độ kết tinh tốt hơn so với các mẫu vật liệu 160-2TH- TiO_2 và 200-2TH- TiO_2 , do đó làm giảm khả năng tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh [219].

Từ những kết quả trên, chúng tôi chọn nhiệt độ thích hợp cho phản ứng thủy nhiệt là 180 °C.

3.2.3. Ảnh hưởng nhiệt độ nung của vật liệu 2TH- TiO_2 đến hoạt tính quang xúc tác

3.2.3.1. Đặc trưng vật liệu 2TH- TiO_2 ở nhiệt độ nung khác nhau

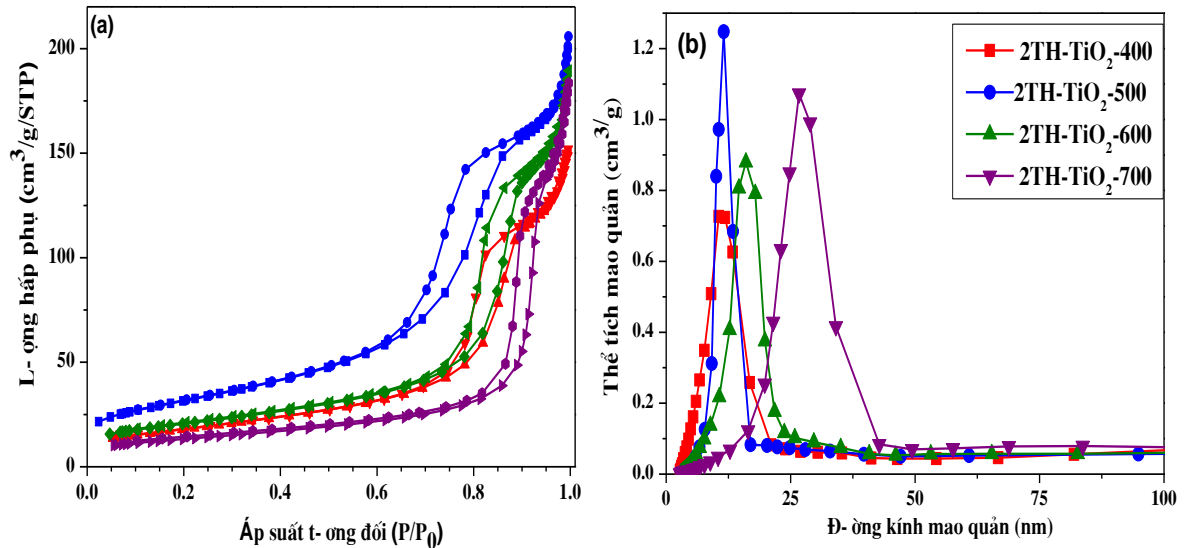
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu 2TH- TiO_2 -a (a: 400, 500, 600, 700 °C) được trình bày trên Hình 3.16.



Hình 3.16. Giản đồ XRD của vật liệu TiO_2 -500 và các vật liệu 2TH- TiO_2 -a ở nhiệt độ nung khác nhau

Kết quả trên Hình 3.16 cho thấy tất cả các mẫu 2TH- TiO_2 -a chỉ xuất hiện các đỉnh pic tương ứng với pha anatase. Khi nhiệt độ nung tăng từ 400 đến 700 °C, cường độ pic của mặt (101) tăng và độ rộng của chân pic nhiễu xạ ứng với mặt (101) hẹp hơn, cho thấy độ kết tinh tăng và tương ứng với kích thước tinh thể lớn. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu tăng khi nhiệt độ nung tăng, cụ thể kích thước tinh thể trung bình của các mẫu 2TH- TiO_2 -400, 2TH- TiO_2 -500, 2TH- TiO_2 -600, 2TH- TiO_2 -700 lần lượt là 9,07; 9,54; 9,79; 13,4 nm.

Diện tích bề mặt riêng và tính chất xốp của các mẫu vật liệu được xác định theo phương pháp BET, kết quả được trình bày ở Hình 3.17.



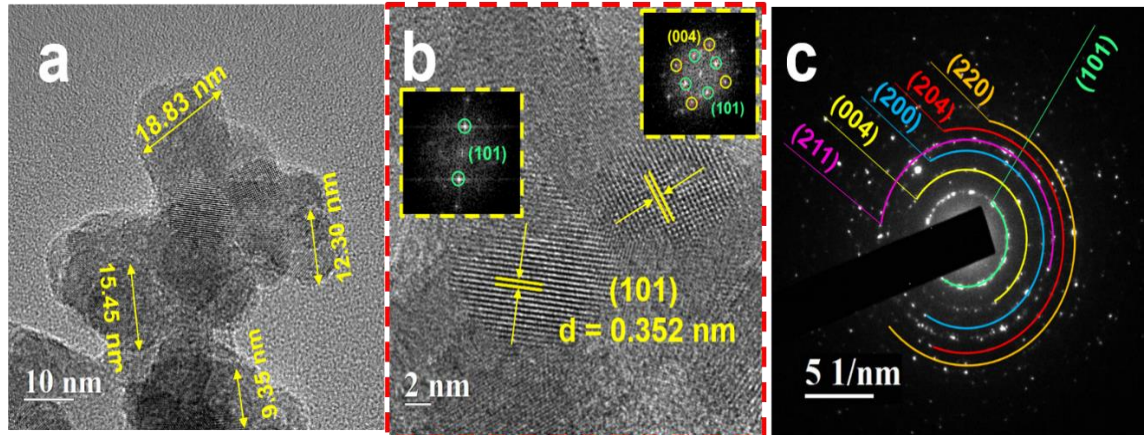
Hình 3.17. Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở 77K (a) và đường cong phân bố đường kính mao quản theo BJH (b) của vật liệu 2TH-TiO₂-a

Kết quả từ Hình 3.17 cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của các mẫu 2TH-TiO₂-a đều thuộc dạng IV với vòng trễ kiểu H1 (theo phân loại của IUPAC) đặc trưng cho hệ vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình được tạo thành do các hạt giao nhau bởi các hệ thống kênh giống hình trụ hoặc tạo ra do sự kết tụ của các hạt hình cầu [82], [185].

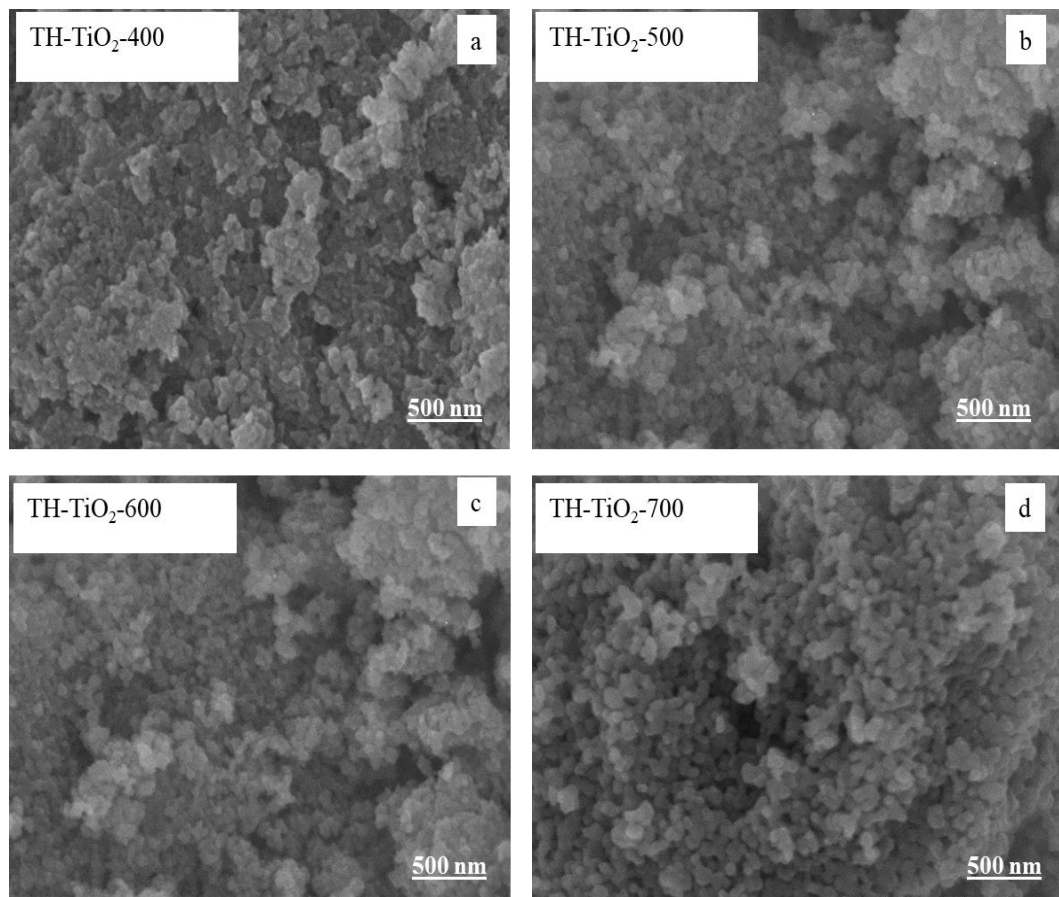
Diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu theo nhiệt độ nung từ 400, 500, 600 và 700 °C lần lượt là 73,47; 92,25; 65,20 và 47,35 m²/g. Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ của các mẫu vật liệu bắt đầu ngưng tụ ở áp suất tương đối P/P₀ khoảng 0,7-0,95; trong đó mẫu 2TH-TiO₂-500 có hiện tượng ngưng tụ mao quản ở áp suất tương đối thấp hơn các mẫu còn lại cho thấy mẫu này có mao quản hẹp hơn. Điều này phù hợp với số liệu về đường kính mao quản trung bình được tính theo phương pháp BJH là 13,81; 10,46; 15,13; 24,30 nm.

Như vậy, nhiệt độ nung tăng làm giảm diện tích bề mặt của vật liệu. Điều này có thể do sự thay đổi nhiệt độ nung có xu hướng làm thay đổi kích thước hạt. Thật vậy, theo Carp và cộng sự [63] khi tăng nhiệt độ nung, năng lượng hoạt hóa giảm, nên tốc độ phát triển hạt lớn, kích thước hạt tăng nhanh theo chiều tăng nhiệt độ nung.

Cấu trúc của vật liệu và hình thái học bề mặt được đặc trưng bằng phương pháp TEM và SEM, kết quả được trình bày ở *Hình 3.18* và *Hình 3.19*.



Hình 3.18. Ảnh HRTEM (a,b) và (c) là ảnh nhiễu xạ điện tử vùng lựa chọn (SAED) của mẫu vật liệu 2TH-TiO₂-500

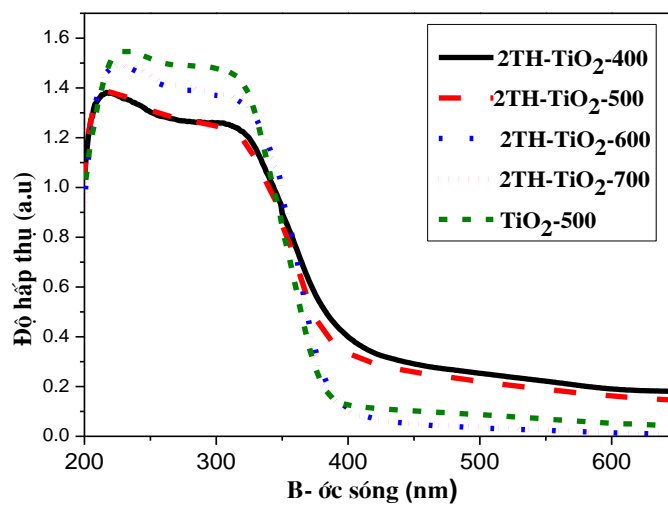


Hình 3.19. Ảnh SEM của các mẫu 2TH-TiO₂-400 (a), 2TH-TiO₂-500 (b), 2TH-TiO₂-600 (c), 2TH-TiO₂-700 (d)

Cấu trúc của các hạt TiO_2 biến tính được xác định bằng HRTEM (*Hình 3.18a*), kích thước hạt của vật liệu nằm trong khoảng 9 đến 20 nm. Ảnh TEM với độ phân giải cao (*Hình 3.18b*) thể hiện rõ các vân mạng tinh thể tương ứng với mặt tinh thể (101) có khoảng cách 0,352 nm được khẳng định bằng kỹ thuật Fast Fourier Transforms (FFT) trên hình được chèn bên trong. Độ tinh thể của mẫu tổng hợp được minh chứng qua hình ảnh nhiễu xạ điện tử vùng lựa chọn (*Hình 3.18c*) gồm các vòng tách biệt tạo ra các đốm sáng rõ ràng, tương ứng với các kí hiệu mặt phẳng được xác định theo SAED.

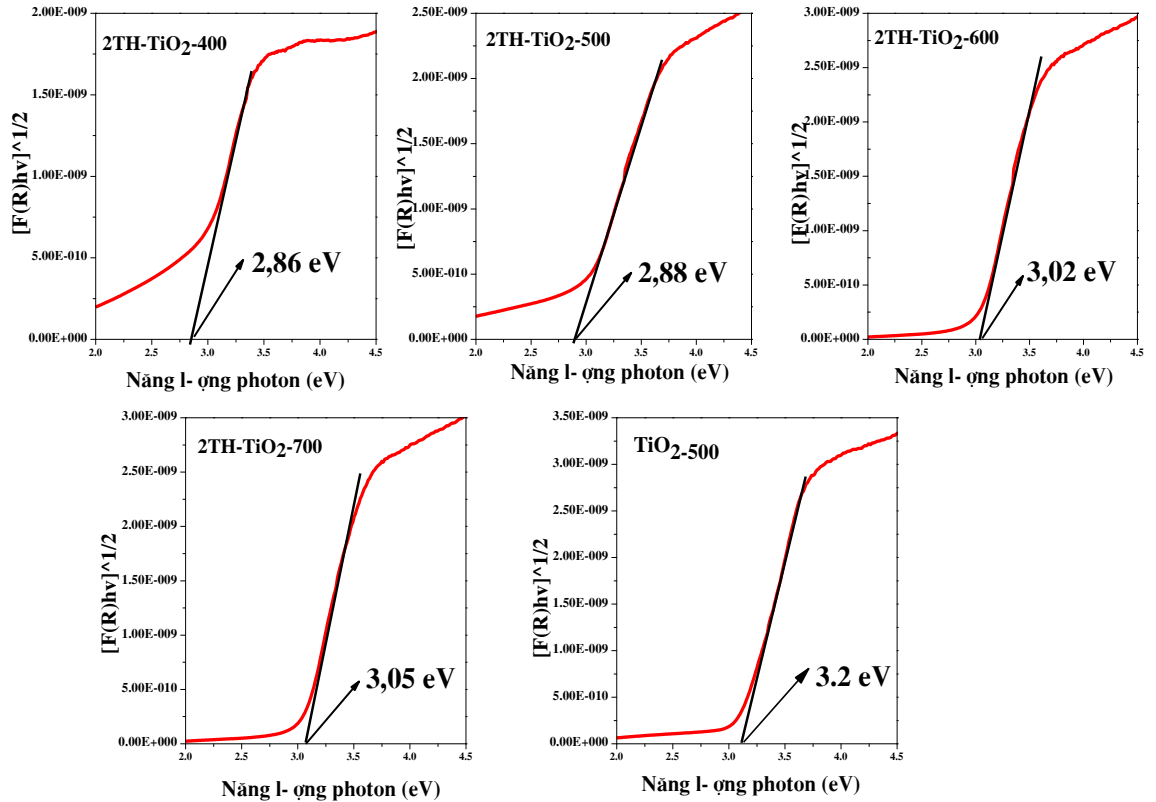
Kết quả SEM cho thấy, các vật liệu thu được có hình thái bề mặt rõ ràng, các hạt có dạng hình cầu, khá đồng đều. Ảnh SEM cũng cho thấy khi nhiệt độ nung tăng kích thước hạt của các mẫu 2TH- TiO_2 -a tăng.

Độ hấp thụ ánh sáng của các vật liệu 2TH- TiO_2 -a được chỉ ra trên *Hình 3.20*. Kết quả ở *Hình 3.20* cho thấy một sự chuyển dịch đỏ của các mẫu 2TH- TiO_2 -a so với TiO_2 , khi nhiệt độ nung tăng từ 400-500 °C thì năng lượng vùng cấm thay đổi không nhiều, khi tăng nhiệt độ nung từ 500 - 700 °C thì năng lượng vùng cấm tăng mạnh điều này được giải thích là do sự giảm hàm lượng của các nguyên tố pha tạp vì sự phân hủy tạo hơi thoát ra khi nung ở nhiệt độ cao [126], [197]. Sự tăng khả năng hấp thụ ánh sáng hy vọng sẽ cải thiện khả năng xúc tác quang của các mẫu vật liệu 2TH- TiO_2 -400 và 2TH- TiO_2 -500 trong việc phân hủy quang các chất ô nhiễm dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.



Hình 3.20. Phổ hấp thụ UV-Vis-DRS của các mẫu 2TH- TiO_2 -a (a = 400, 500, 600, 700 °C) và TiO_2 -500.

Năng lượng vùng cấm của các mẫu được tính toán dựa vào phương trình Kubelka-Munk được thể hiện ở *Hình 3.21* và *Bảng 3.4*.

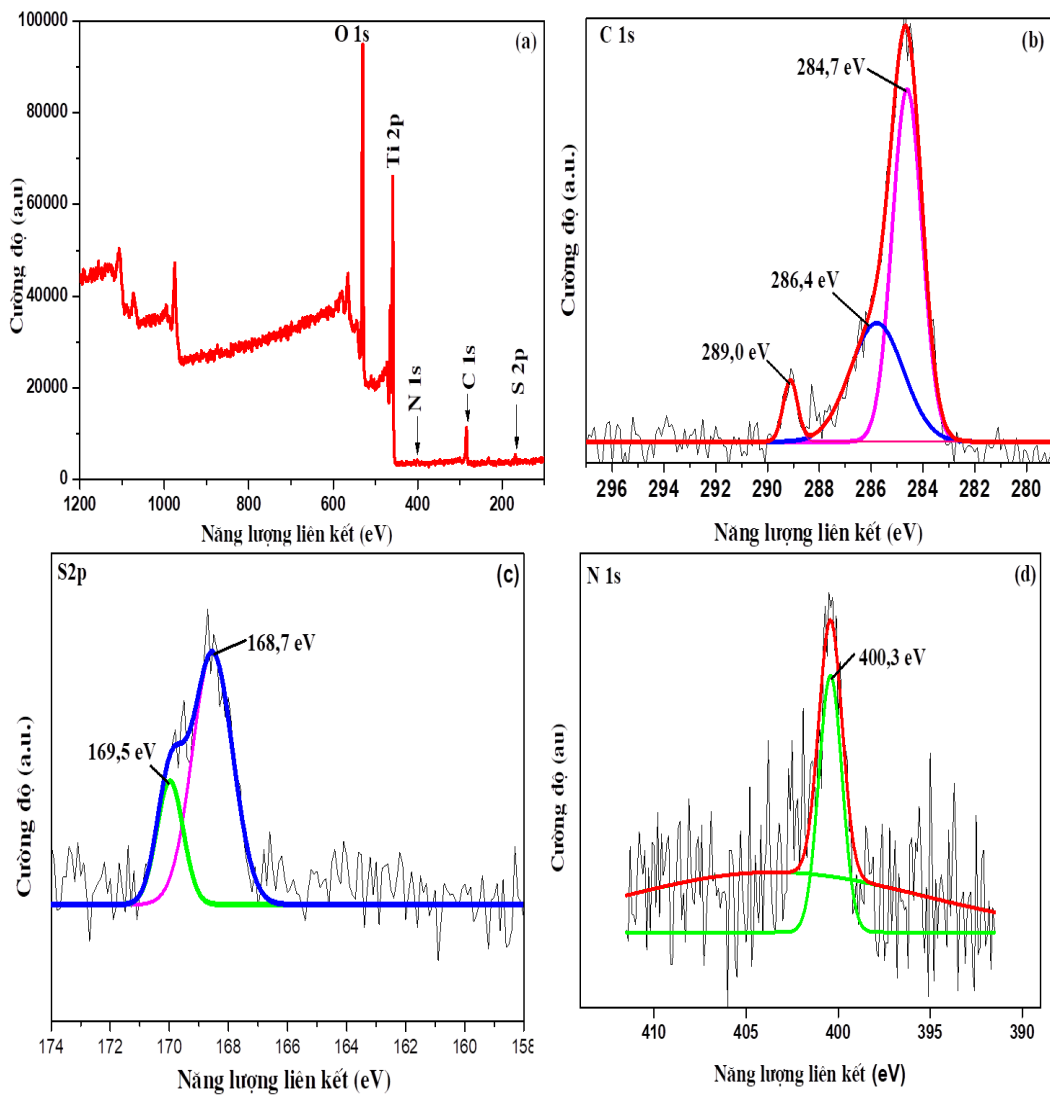


Hình 3.21. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk vào năng lượng photon nhằm ước tính E_g của các mẫu vật liệu TiO_2 -500 và 2TH- TiO_2 -a
Bảng 3.4. Các thông số đặc trưng của các mẫu 2TH- TiO_2 -a và TiO_2 -500

Mẫu	Kích thước tinh thể (nm)	Diện tích bề mặt (m^2/g)	Năng lượng vùng cấm (eV)
2TH- TiO_2 -400	9,07	73,47	2,86
2TH- TiO_2 -500	9,54	92,25	2,88
2TH- TiO_2 -600	9,79	65,20	3,02
2TH- TiO_2 -700	13,40	47,35	3,05
TiO_2 -500	14,39	36,01	3,20

Theo đó năng lượng vùng cấm của các mẫu 2TH-TiO₂-a lần lượt là 2,86; 2,88; 3,02; 3,05 và của TiO₂-500 là 3.2 eV. Năng lượng vùng cấm giảm khi pha tạp C, N, S có thể là do sự xuất hiện các trạng thái lai hóa của C, N và S trong vùng cấm của vật liệu thu được [83], [124].

Phổ XPS xác định trạng thái oxi hóa của các nguyên tố pha tạp C, N, S của mẫu 2TH-TiO₂-500 được trình bày ở Hình 3.22.



Hình 3.22. Phổ XPS của (a) 2TH-TiO₂-500; (b) C1s; (c) S2p; (d) N2p

Kết quả phổ XPS ở Hình 3.22a cho thấy sự có mặt của các pic Ti2p tại 459,36 eV; C1s tại 284,70 eV; O1s tại 531,00 eV; N1s tại 400,30 eV và S2p tại 168,01 eV.

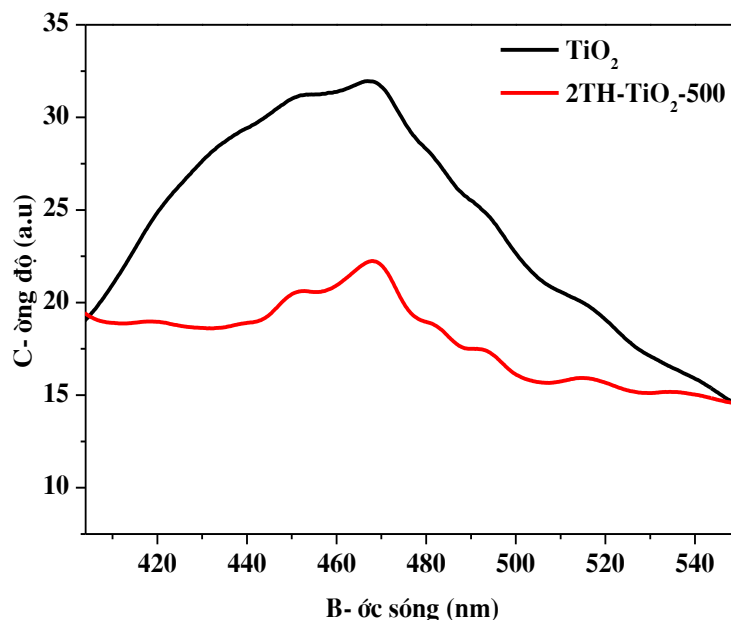
Phổ XPS của C1s trong mẫu 2TH-TiO₂-500 *Hình 3.22b* cho thấy rằng phổ C1s kéo dài trên một dãy năng lượng rộng từ 297 đến 279 eV gồm 3 pic. Một đỉnh pic cao mạnh tại 284,7 eV có thể được coi là nguyên tố cacbon tự nhiên hoặc cacbon dư từ tiền chất. Vai phổ ở khoảng 286,4 và 289,0 eV được gán với sự có mặt của liên kết C-O và C=O của các gốc cacbonat trên bề mặt xúc tác. Do đó, chúng ta kết luận rằng bề mặt của vật liệu TiO₂ pha tạp C, N, S được bao phủ bởi các nhóm cacbonat. [71], [127]. Theo Kamisaka và cộng sự [112] cho rằng các nhóm cacbonat có thể làm thu hẹp khoảng cách vùng cấm và do đó làm tăng cường sự hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Pic tại 281 eV của liên kết Ti-C không được tìm thấy, vì thế nguyên tử C không thay thế nguyên tử oxi trong mạng tinh thể của TiO₂.

Phổ XPS của S2p *Hình 3.22c* với đỉnh pic tại 168,7 và 169,5 eV tương ứng với S⁶⁺ từ sự thay thế bởi Ti⁴⁺ [71], [83], [146]. Theo Cheng và cộng sự [71], sự thay thế cation S tại vị trí có năng lượng 168,7 eV dịch chuyển âm 0,3 eV so với năng lượng liên kết tiêu chuẩn của S trong nhóm SO₄²⁻ tinh khiết (169 eV). Điều này được quy cho S⁶⁺ đã thay thế Ti⁴⁺ trong mạng tinh thể TiO₂. Không tìm thấy các đỉnh năng lượng ứng với liên kết Ti-S xung quanh vị trí 160-163 eV. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu cho rằng S⁺⁶ thay thế Ti⁺⁴ trong mạng tinh thể dễ dàng hơn việc thay thế O²⁻ bằng S²⁻ [71],[146], [220]. Sự thay thế này cũng góp phần giảm năng lượng vùng cấm của TiO₂ nhờ vùng dẫn được hạ thấp bởi sự thay thế S⁺⁶ cho Ti⁺⁴.

Đối với phổ XPS của N1s thì theo Chen và cộng sự [69] thì với cường độ pic được quan sát tại và trên 400 eV được cho là tín hiệu của các nhóm NO, N₂O, NO₂⁻, NO₃⁻ bị hấp phụ trên bề mặt của vật liệu. Theo In-Cheol và cộng sự [102] cho rằng pic tại 400,1 eV là tín hiệu của các nhóm hyponitrite (N₂O₂²⁻) và kết luận năng lượng liên kết cao hơn là do trạng thái hóa trị thấp hơn của nitơ khi N được pha tạp vào TiO₂ và cường độ pic tại 400 eV là do bởi N bị oxi hóa tạo các liên kết dạng Ti-O-N hoặc Ti-N-O. *Hình 3.22d* là phổ XPS N1s của mẫu 2TH- TiO₂-500 có một đỉnh pic được quan sát tại 400,3 eV tương ứng với sự thay thế N vào vị trí oxy trong

mạng TiO_2 và N tồn tại ở dạng liên kết Ti-O-N góp phần nâng cao vùng hóa trị làm năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO_2 giảm.

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu bán dẫn bị ảnh hưởng rất lớn bởi tốc độ tái tổ hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh, phổ quang phát quang (PL) được sử dụng để đánh giá khả năng tái tổ hợp. Phổ quang phát quang các vật liệu TiO_2 và 2TH- TiO_2 -500 được trình bày ở Hình 3.23.



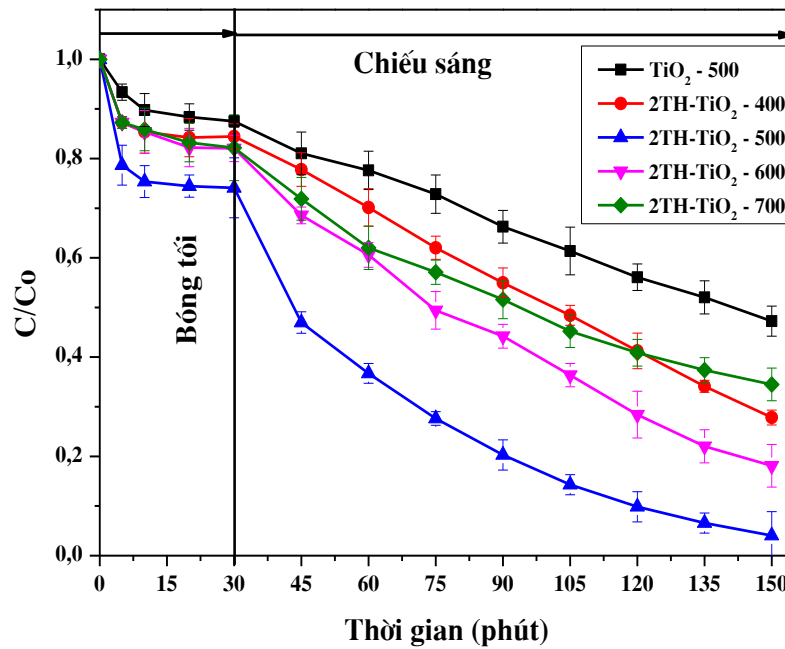
Hình 3.23. Phổ PL của các mẫu vật liệu TiO_2 và 2TH- TiO_2 -500

Kết quả phổ PL ở Hình 3.23 cho thấy, có sự giảm đáng kể cường độ phát quang từ mẫu vật liệu TiO_2 và 2TH- TiO_2 -500. Các mẫu vật liệu bị kích thích ở 404 nm, có đỉnh phát xạ mạnh ở khoảng 468 nm, trong đó mẫu 2TH- TiO_2 -500 có cường độ phát xạ thấp hơn nhiều so với mẫu TiO_2 . Kết quả phổ PL đã chứng minh khả năng tái tổ hợp cặp electron và lỗ trống của vật liệu 2TH- TiO_2 -500 được cải thiện hơn nhiều so với TiO_2 , tạo điều kiện cho electron quang sinh khuếch tán ra bề mặt xúc tác để tương tác với các phân tử H_2O hoặc O_2 hấp phụ tạo ra các gốc tự do hoạt động nhằm làm tăng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm [93], [185].

3.2.3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 2TH- TiO_2 -a

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác đối với sự phân hủy TC của các vật liệu 2TH- TiO_2 -a và TiO_2 được trình bày ở Hình 3.24. Nồng độ TC giảm nhanh đối với

mẫu 2TH-TiO₂-500 dưới ánh sáng khả kiến và hoạt tính quang xúc tác của mẫu 2TH-TiO₂-500 tốt hơn so với các mẫu vật liệu 2TH-TiO₂-400, 2TH-TiO₂-600 và 2TH-TiO₂-700 trong quá trình phân hủy dung dịch TC dưới bức xạ của ánh sáng khả kiến.



Hình 3.24. Sự thay đổi C/Co theo thời gian của các mẫu vật liệu TiO₂, 2TH-TiO₂-a (ĐKTN: C_{TC} = 30 mg.L⁻¹; m_{xúc tác} = 0,6 g.L⁻¹; đèn sợi đốt 60 W)

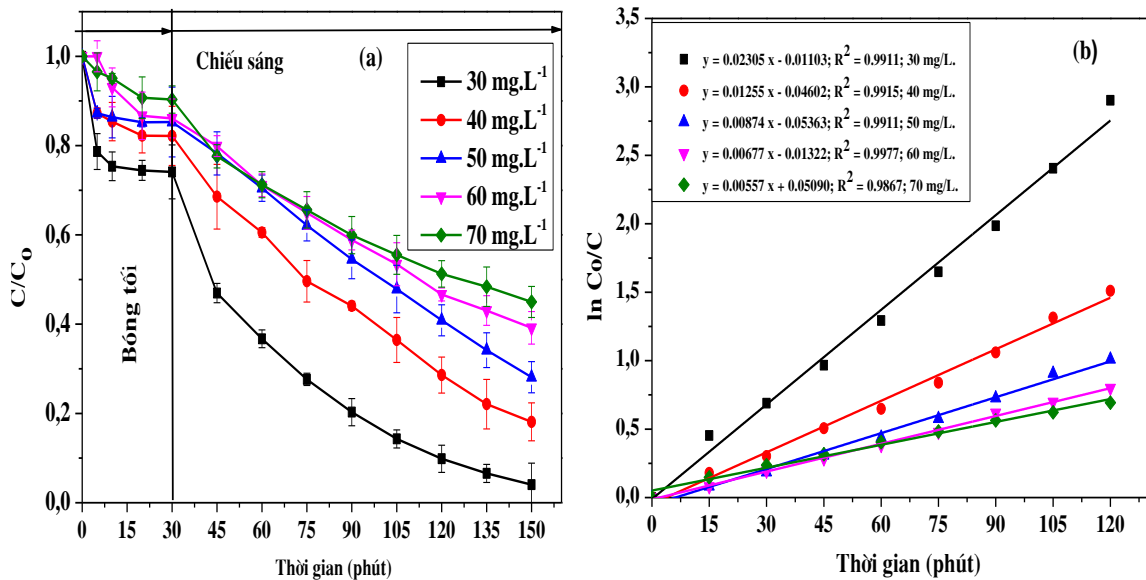
Nhìn chung, hoạt tính quang xúc tác phụ thuộc vào nhiều yếu tố: độ hấp thụ quang, sự phân tách cặp electron và lỗ trống quang sinh, pha tinh thể, diện tích bề mặt, kích thước hạt và độ tinh thể. Trong nghiên cứu này, pha hình thành trong các mẫu 2TH-TiO₂-a đều là pha anatase vì thế hoạt tính quang xúc tác phụ thuộc vào các yếu tố còn lại. Mẫu vật liệu 2TH-TiO₂-500 có năng lượng vùng cấm và kích thước tinh thể trung bình nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn nên khả năng hấp thụ quang là tốt nhất. Kết quả từ các Hình 3.19, Hình 3.20 và Hình 3.21 cho thấy với sự tăng nhiệt độ nung từ 500 đến 700 °C kích thước hạt tăng, khả năng hấp thụ ánh sáng, tỷ lệ phân tách cặp electron - lỗ trống và diện tích bề mặt giảm dẫn đến hiệu suất phân hủy TC giảm. Kết quả này phù hợp với các công bố trước đây [83], [214], [227]. Việc pha tạp các nguyên tố C, N, S đã làm tăng sự hấp thụ ánh sáng trong

vùng khả kiến, tăng tỷ lệ phân tách và hạn chế sự tái tổ hợp của cặp electron-lỗ trống quang sinh, kết quả là làm tăng hoạt tính quang xúc tác trong sự phân hủy TC.

3.2.4. Các yếu tố thực nghiệm ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 2TH-TiO₂-500

3.2.4.1. Ảnh hưởng nồng độ đầu của dung dịch TC

Nồng độ chất gây ô nhiễm là một thông số quan trọng trong công nghệ xử lý nước. Ảnh hưởng của nồng độ đầu TC đến hiệu suất quang xúc tác được khảo sát trong khoảng 30 đến 70 mg/L, các điều kiện thí nghiệm khác được giữ nguyên. Mối quan hệ giữa khả năng phân hủy và nồng độ đầu dung dịch TC được thể hiện như Hình 3.25.



Hình 3.25. (a) Sự thay đổi C/C_0 theo thời gian ở các nồng độ TC khác nhau (ĐKTN: $C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W); (b) Động học phản ứng phân hủy TC trên xúc tác 2TH-TiO₂-500 theo mô hình Langmuir-Hinshelwood

Kết quả trình bày trên Hình 3.25a cho thấy, khi tăng nồng độ đầu của TC từ 30 đến 70 mg/L hiệu quả phân hủy TC giảm đáng kể từ 96% xuống còn 55% sau 120 phút chiếu sáng. Ở các nồng độ đầu 40, 50 và 60 mg/L, hiệu suất phân hủy TC cũng giảm rõ rệt. Như vậy, nồng độ đầu thích hợp đối với sự phân hủy TC của mẫu 2TH-TiO₂-500 là 30 mg/L. Hiệu suất quang xúc tác giảm bởi nồng độ đầu của TC được giải thích do nhiều nguyên nhân. Thứ nhất, khi nồng độ đầu của TC tăng thì càng có

nhiều phân tử chất kháng sinh hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Với lượng chất xúc tác không đổi (khối lượng chất xúc tác cố định là 0,06 g/L), nồng độ đầu TC cao, sự hấp phụ quá nhiều các phân tử TC dẫn đến che lấp các tâm hoạt động trên bề mặt chất bán dẫn làm giảm lượng gốc tự do sinh ra, do đó ảnh hưởng tiêu cực đến hoạt tính quang xúc tác. Hơn nữa, sự tồn tại lượng lớn TC có thể gây ra hiệu ứng cạnh tranh giữa chúng tại các vị trí hấp phụ và tâm xúc tác giới hạn trên vật liệu dẫn đến ức chế sự phân hủy chất màu [153], [187]. Thứ hai, khi tăng nồng độ của TC, cường độ màu của dung dịch tăng dẫn đến sự cản quang của các phân tử TC, các photon ánh sáng càng khó xuyên sâu qua các lớp phân tử TC, vì vậy càng ít photon tiếp cận với bề mặt xúc tác. Trên thực tế ở nồng độ càng cao, phần lớn các photon có xu hướng bị hấp thụ bởi các phân tử TC, do đó, lượng photon đi đến được bề mặt xúc tác cũng giảm đáng kể [218]. Các lý do này đều ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng hoạt động của gốc tự do, của cặp electron – lỗ trống quang sinh dẫn đến làm giảm khả năng xúc tác quang của vật liệu.

Ảnh hưởng của nồng độ TC đến hằng số tốc độ của phản ứng được thể hiện trong *Hình 3.25b*. Kết quả cho thấy, nồng độ TC tăng thì hiệu suất phân hủy TC giảm và hằng số tốc độ (hệ số góc của đường thẳng phụ thuộc $\ln(C_0/C)$ theo t) của phản ứng phân hủy TC cũng giảm. Khi nồng độ TC tăng hơn 2 lần thì hằng số tốc độ giảm hơn 4 lần. Bên cạnh đó, các đường biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln(C_0/C)$ vào thời gian phân hủy gần như tuyến tính với các hệ số tương quan R^2 xấp xỉ bằng 1, điều này khẳng định động học phản ứng phân hủy TC của vật liệu dưới ánh sáng nhìn thấy tuân theo mô hình Langmuir-Hinshelwood và đây là phản ứng đơn giản bậc 1.

Việc so sánh hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy TC bằng chất xúc tác TiO_2 rất khó khăn vì các điều kiện phản ứng rất khác nhau. Tuy nhiên, theo kết quả so sánh tương đối ở *Bảng 3.5*, có thể thấy rằng vật liệu 2TH- TiO_2 -500 phân hủy TC tương đối nhanh so với những nghiên cứu trước đó.

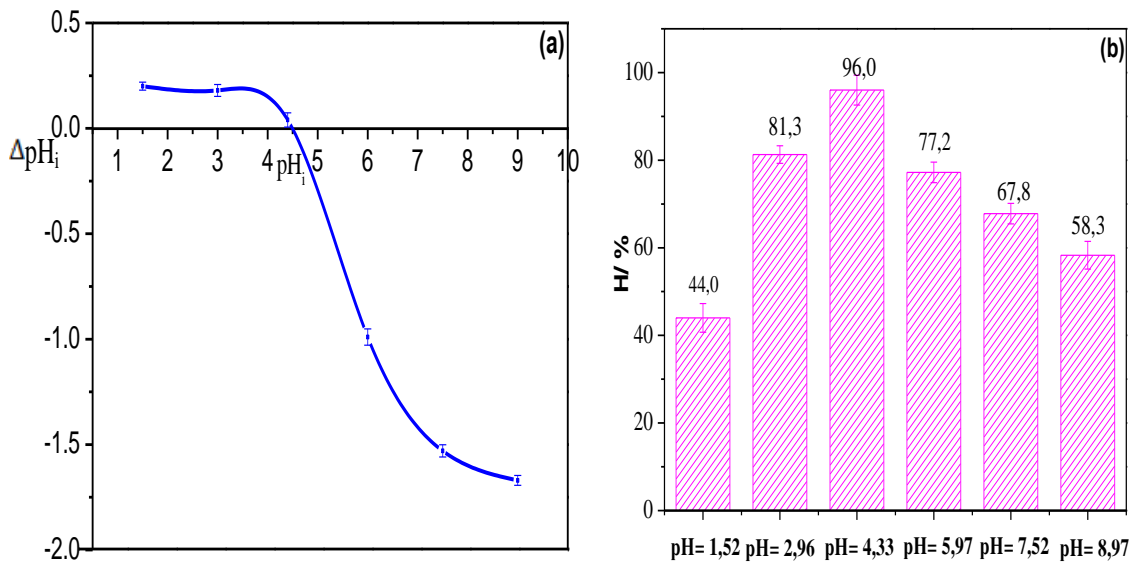
Bảng 3.5. So sánh hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy TC một số chất xúc tác trên cơ sở TiO₂

Vật liệu	Đặc điểm vật liệu	Điều kiện thực nghiệm	Hiệu suất phân hủy (TC) (%)	Hằng số tốc độ k (phút⁻¹)	Tài liệu tham khảo
N-TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Diện tích bề mặt riêng 8,32 m²/g. - Kích thước tinh thể trung bình 27 nm. - Năng lượng vùng cấm 3,14 eV. 	<ul style="list-style-type: none"> - Thời gian cân bằng hấp phụ 45 phút. - Thời gian xúc tác 200 phút. - Nồng độ TC 5 mg/L. - Khối lượng xúc tác 0,3 g/L - Nguồn sáng khả kiến từ đèn Led cường độ 46 W/m². 	74,0	0,0122	[162]
N-TiO ₂ /rGO	<ul style="list-style-type: none"> - Năng lượng vùng cấm 2,75 eV. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nguồn sáng khả kiến từ đèn Xenon 300 W ($\lambda > 400$ nm). - Nồng độ TC 10 mg/L. - Khối lượng xúc tác 1 g/L. - Thời gian cân bằng hấp phụ 30 phút. - Thời gian xúc tác 60 phút. 	98,0	0,05655	[198]
Cu-TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Hấp thụ ánh sáng ở vùng 569 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nguồn sáng khả kiến từ đèn Xenon 1000 W ($\lambda > 420$ nm). - Nồng độ TC 20 mg/L. 			

		<ul style="list-style-type: none"> - Khối lượng xúc tác 0,02 g/L. - Thời gian xúc tác 240 phút. 	90,0	0,00978	[61]
$\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Năng lượng vùng cấm 2,95 eV. 	<ul style="list-style-type: none"> - Thời gian cân bằng hấp phụ 30 phút. - Thời gian xúc tác 180 phút. - Khối lượng xúc tác 0,8 g/L - Nồng độ TC 30 mg/L. 	93,0	0,0252	[171]
$\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{Spinel}$	<ul style="list-style-type: none"> - Diện tích bề mặt riêng 96,6 m²/g. - Năng lượng vùng cấm 2,93 eV. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nguồn sáng khả kiến từ đèn Xe ($\lambda > 400$ nm); - Thời gian cân bằng hấp phụ 60 phút. - Thời gian xúc tác 180 phút. - Khối lượng xúc tác 0,6 g/L - Nồng độ TC 50 mg/L. 	92,0	0,00437	[99]
2TH-TiO ₂ -500	<ul style="list-style-type: none"> - Kích thước tinh thể trung bình 9,54 nm. - Diện tích bề mặt riêng 73,47 m²/g. - Năng lượng vùng cấm 2,88 eV. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nguồn sáng khả kiến từ đèn sợi đốt 220 V-60 W ($\lambda > 400$ nm); - Nồng độ TC 30 mg/L. - Khối lượng xúc tác 0,6 g/L. - Thời gian cân bằng hấp phụ 30 phút. - Thời gian xúc tác 120 phút. 	96,0	0,02305	Nghiên cứu này

3.2.4.2. Ảnh hưởng của pH

Đối với các vật liệu sử dụng cho phản ứng xúc tác, điểm đẳng điện hay còn gọi là điểm điện tích không của vật liệu (pzc) là thông số quan trọng cần được xác định. Điểm điện tích không pzc ảnh hưởng đến thế oxy hóa khử và tính chất tĩnh điện của hệ, vì thế ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác. Giá trị pH_{pzc} của vật liệu 2TH-TiO₂-500 được xác định khoảng 4,5 (Hình 3.26a). Ảnh hưởng của pH môi trường đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được tiến hành trong những điều kiện pH khác nhau, cụ thể pH = 1,52; 2,96; 4,33; 5,97; 7,52 và 8,97. Chỉ số pH của môi trường điều chỉnh ngay từ ban đầu bằng các dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M. Kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 3.26b.



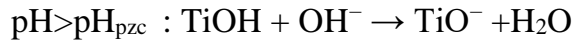
Hình 3.26. (a) Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu 2TH-TiO₂-500; (b) Hiệu suất quang phân hủy TC tại các pH khác nhau

(ĐKTN: $C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W)

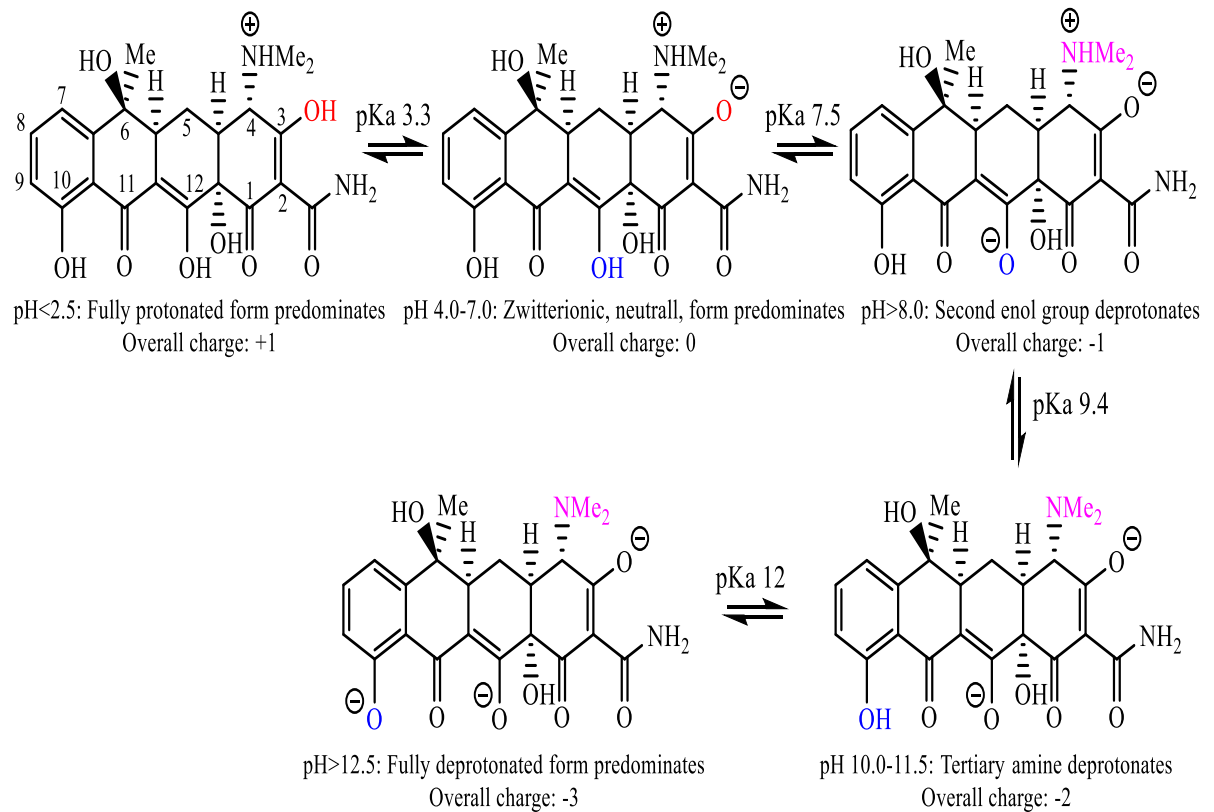
Kết quả cho thấy, vật liệu 2TH-TiO₂-500 phân hủy TC tốt hơn trong môi trường acid, hiệu suất phân hủy TC cao nhất là 96 % tại pH = 4,5 ứng với pH tự nhiên của dung dịch TC. Trong môi trường acid mạnh, trung tính và bazơ, hiệu suất phân hủy TC giảm mạnh.

Điều này được giải thích dựa trên sự tương tác giữa điểm đẳng điện của vật liệu và ảnh hưởng của pH môi trường đến trạng thái tồn tại của bản thân phân tử

TC. Khi pH dung dịch thấp hơn hoặc cao hơn điểm đẳng điện pH_{pzc} thì bề mặt của vật liệu tích điện dương hoặc âm [178]:



Trong khi đó, các phân tử TC lại có các nhóm tích điện (ái electrophin hay ái proton) khác nhau phụ thuộc giá trị pH môi trường (Hình 3.27).



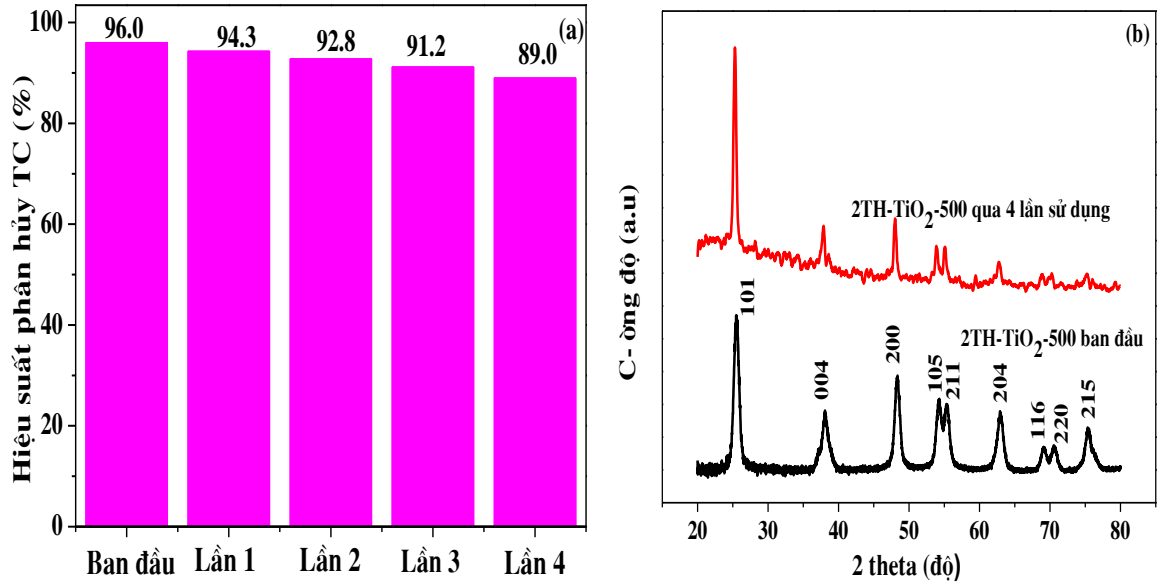
Hình 3.27. Trạng thái tồn tại của TC trong dung dịch nước [50]

Như vậy, tại pH của dung dịch $< 2,5$ ($pH < pK_a = 3,3$) của TC liên quan đến quá trình ion hóa acid. Nhóm OH ở vị trí số 3, nhóm dimethyl amino bị proton hóa trong môi trường acid (Hình 3.27), ion TC mang điện tích dương nên xuất hiện tương tác đẩy tĩnh điện giữa cation TC và bề mặt tích dương của vật liệu, dẫn đến hiệu quả hấp phụ TC giảm. Khi $pH > 8$ ($pH > pK_a = 7,5$) các proton amino bị mất, ion TC mang điện tích âm làm tăng lực đẩy tĩnh điện giữa anion TC với bề mặt vật liệu mang điện âm [119]. Mặt khác, bề mặt tích điện âm của chất xúc tác có thể tương

tác cạnh tranh mạnh mẽ với ion OH^- làm giảm việc sản sinh ra các gốc tự do [104]. Ngoài ra, ở môi trường bazơ mạnh, nồng độ OH^- quá cao trong dung dịch ngăn cản sự xâm nhập của các photon ánh sáng tới bề mặt chất xúc tác [113]. Kết quả là tỉ lệ phân hủy TC giảm đáng kể trong môi trường bazơ mạnh. Ở khoảng pH tự nhiên là 4,5, dung dịch TC tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, bề mặt vật liệu không tích điện, tương tác đẩy tĩnh điện không xảy ra do đó hiệu suất phân hủy TC là cao nhất.

3.2.4.3. Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu

Khả năng tái sử dụng là một trong những yếu tố rất quan trọng để quyết định chọn lựa một loại vật liệu để phục vụ cho mục đích kinh tế và bảo vệ môi trường. Vật liệu 2TH-TiO₂-500 sau phản ứng quang xúc tác, được rửa lại nhiều lần bằng nước cất, sấy ở 80 °C trong 12 giờ, tiếp tục tái sử dụng và kiểm tra cấu trúc. Kết quả tái sử dụng của vật liệu 2TH-TiO₂-500 thể hiện ở Hình 3.28a. Kết quả này cho thấy, sau mỗi lần tái sử dụng, hiệu quả phân hủy TC có giảm nhẹ, tuy nhiên sau bốn lần tái sử dụng, hiệu quả phân hủy TC vẫn đạt gần 90%.



Hình 3.28. (a) Hiệu suất phân hủy TC và (b) Giảm đồ XRD của 2TH-TiO₂-500 sau bốn lần tái sử dụng

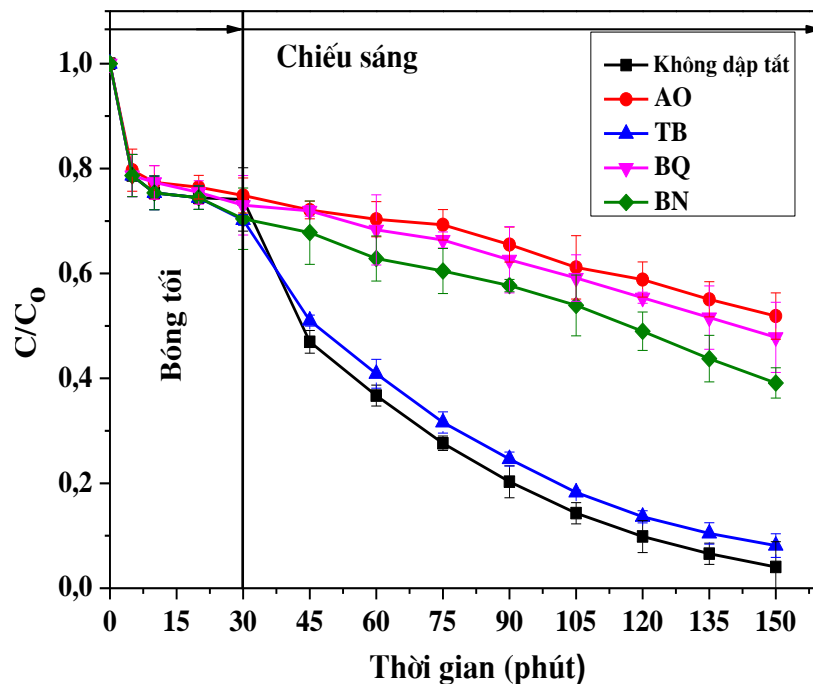
Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 2TH-TiO₂-500 trình bày trên Hình 3.28b, cấu trúc và thành phần pha không thay đổi sau 4 lần sử dụng. Điều này chứng tỏ

rằng, khả năng tái sử dụng của vật liệu 2TH-TiO₂-500 khá cao và ổn định. Kết quả này mở ra hướng mới có thể sử dụng vật liệu nano TiO₂ biến tính C, N, S ứng dụng vào thực tế xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường.

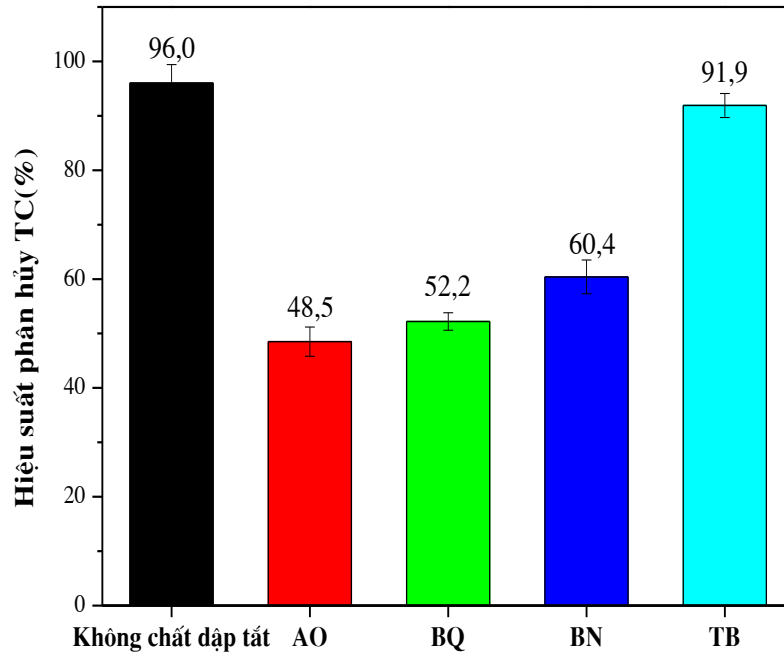
3.2.5. Cơ chế của phản ứng quang xúc tác

Ảnh hưởng của các chất dập tắt đến hiệu suất quang phân hủy TC được tiến hành trên mẫu vật liệu 2TH-TiO₂-500 và trình bày ở Hình 3.29 và Hình 3.30.

Kết quả trên Hình 3.30 chỉ ra rằng sự có mặt của các chất bắt gốc tự do làm giảm hiệu suất quang phân hủy TC. Khi có mặt của AO (dập tắt h⁺), BQ (dập tắt $\cdot\text{O}_2^-$), BN (dập tắt e⁻) đã làm giảm đáng kể hiệu suất cũng như tốc độ phân hủy TC, chúng là những tiểu phân đóng vai trò quan trọng đối với quá trình phân hủy quang của TC. Tuy nhiên, khi thêm TB (dập tắt $\cdot\text{OH}$) thì ảnh hưởng không đáng kể đến sự phân hủy TC dưới bức xạ khả kiến.

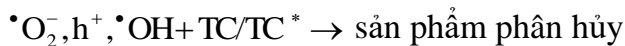
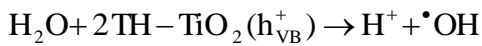
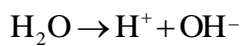
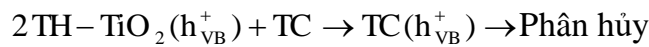
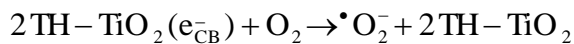
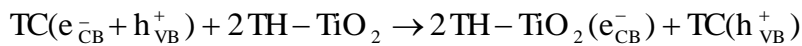
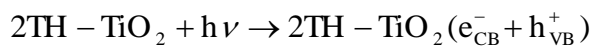


Hình 3.29. Sự thay đổi C/C_0 theo thời gian do ảnh hưởng của chất dập tắt (ĐKTN: $C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W)

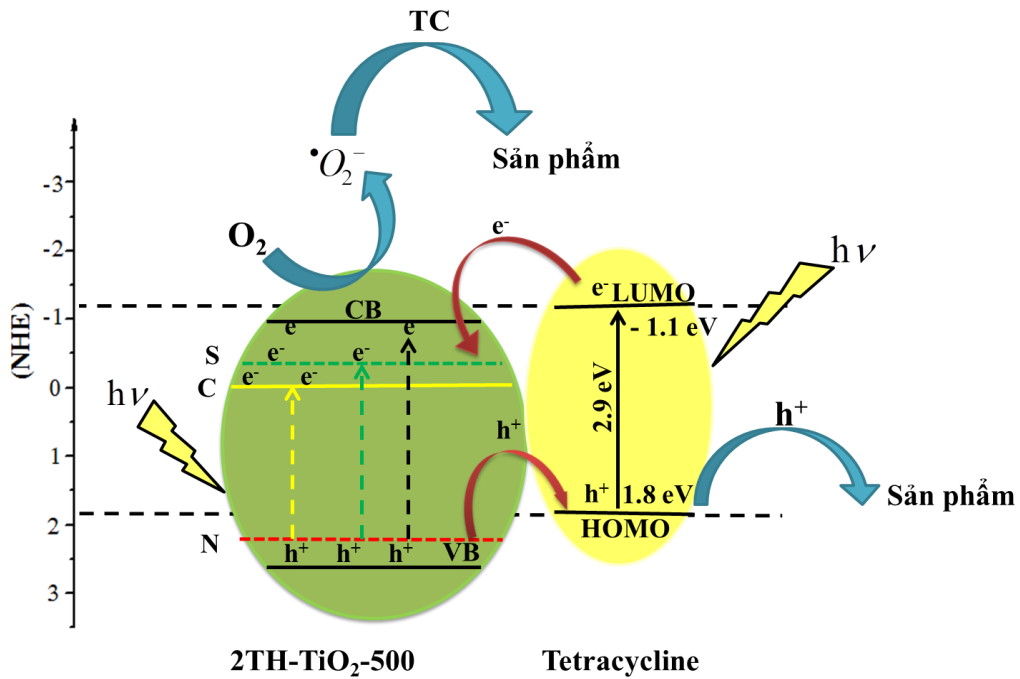


Hình 3.30. Ảnh hưởng của các chất dập tắt đến hiệu suất phân hủy TC

Dựa vào kết quả của sự phân hủy quang xúc tác với chất dập tắt, cơ chế quang xúc tác phân hủy TC dưới ánh sáng nhìn thấy được đề xuất, kết quả này cũng phù hợp với các công trình trước đây [109]:



Dưới bức xạ khả kiến, cơ chế nhạy quang của kháng sinh TC được đề xuất hợp lý và biểu diễn ở Hình 3.31.

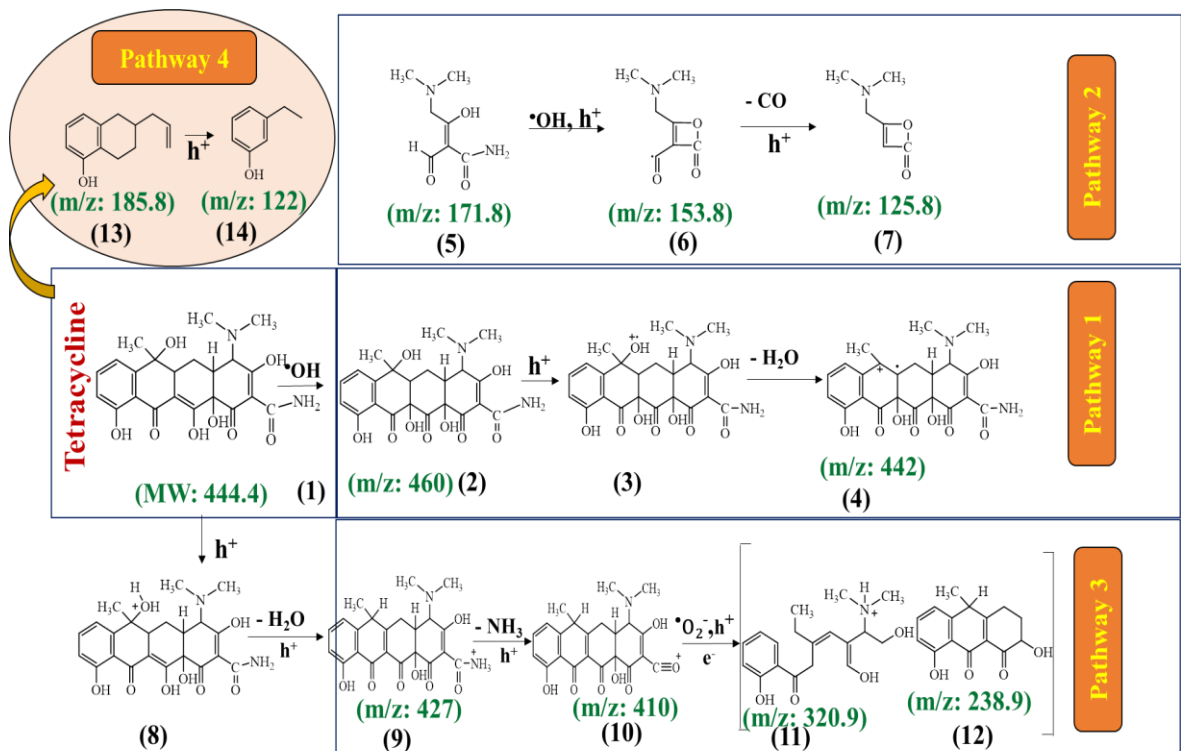


Hình 3.31. Mô hình biểu diễn cơ chế quang xúc tác phân hủy TC trên vật liệu 2TH-TiO₂-500

Theo cơ chế này, một phân tử TC hấp thụ ánh sáng tạo ra một electron (e^-) và một lỗ trống (h^+) quang sinh ở vùng LUMO và vùng HOMO của TC. Electron ở vùng LUMO sau đó dịch chuyển đến vùng dẫn của chất xúc tác 2TH-TiO₂-500. Đối với một chất xúc tác việc e^- và h^+ nhanh chóng tái tổ hợp trước khi phản ứng tạo thành các nhóm hoạt động sẽ làm hoạt tính quang xúc tác giảm. Bởi vì, tốc độ di chuyển của e^- quyết định hiệu suất quang xúc tác [70], sự hấp phụ của TC với các mặt tiếp xúc của xúc tác trở thành các yếu tố quan trọng để xác định tốc độ dịch chuyển điện tích. Phân tử oxy bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác phản ứng với e^- ở vùng dẫn tạo thành gốc tự do hoạt động $\cdot O_2^-$ (hoặc $\cdot O^-$) là một tác nhân khử mạnh. Trong trường hợp đó, oxy hòa tan trong dung dịch TC sẽ là một tác nhân quan trọng [216]. Gốc tự do oxy hóa phản ứng với phân tử TC bị hấp phụ để phân hủy nó, hoặc xa hơn nữa tiếp tục tạo thành gốc tự do $\cdot OH$. Tuy nhiên, con đường hình thành gốc tự do $\cdot OH$ là không đáng kể dưới ánh sáng khả kiến. Chất xúc tác 2TH-TiO₂-500 cũng hấp thụ trực tiếp ánh sáng nhìn thấy để tạo e^- và h^+ ở vùng dẫn và vùng hóa trị, tiếp tục phản ứng hình thành các nhóm hoạt động [109].

Sản phẩm của quá trình phân hủy TC bằng chất xúc tác 2TH-TiO₂-500 được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng ghép nối khối phổ phân giải cao (LC-MS) (xem phụ lục Hình 1, 2 và 3). Sắc ký lỏng LC được tiến hành đối với dung dịch sau thời gian phản ứng là 30 phút theo sau bởi phép đo phổ khối. Qua đó cho thấy rằng các chất trung gian có thời gian lưu 11,9; 16,4 và 30,0 phút ứng với các giá trị m/z lần lượt là 460,0; 427,0; 171,8 và 185,8 tương ứng với các công thức C₂₂H₂₄O₉N₂; C₂₂H₂₃O₇N₂; C₇H₁₂O₃ và C₁₃H₁₆O. Dựa trên các nghiên cứu trước đây [76], [111], [207] sự phân hủy của TC được đề xuất trên Hình 3.32.

Theo sơ đồ Hình 3.32, quá trình phân hủy TC xảy ra như sau: ban đầu TC (1) (m/z = 444,4) được gắn thêm nhóm -OH dưới sự có mặt của gốc tự do $\bullet\text{OH}$, hợp chất trung gian (2) (m/z = 460) hình thành tiếp tục tách nước khi có mặt tác nhân h⁺ tạo nên (4) (m/z = 442). Các hợp chất này bị bẻ gãy các liên kết để tạo thành (5), (13), (14) bởi sự có mặt của các tác nhân $\bullet\text{OH}$ và h⁺ [211].



Hình 3.32. Các đường phân hủy quang xúc tác của TC trên vật liệu 2TH-TiO₂-500

Đối với con đường 2, các sản phẩm mở vòng bao gồm các hợp chất (5), (6), (7) trong đó (5) 4-dimethylamino-2-formyl-3-hydroxybut-2-enamide (m/z = 171,8)

được hình thành là kết quả của quá trình oxi hóa trực tiếp từ TC (1) hoặc từ (4). Sự có mặt của 4-((dimethylamino)methyl)-2H-oxet-2-one (7) ($m/z = 125,8$) do chuỗi phản ứng nội phân tử của (5). Cơ chế phản ứng có thể được mô tả như sau: (**Bước 1**) OH (=C-OH) đóng vai trò là tác nhân nucleophile, tương tác với C=O trong nhóm chức amide theo cơ chế $S_N2(CO)$. Đồng thời phản ứng dehydro nhóm andehit cũng xảy ra dưới tác dụng của tác nhân $\bullet OH, h^+$ (**Bước 2**). Hợp chất (6) được hình thành kém bền do chứa electron độc thân có xu hướng chuyển thành (7) thông qua quá trình decacbonyl. Trong dung dịch, nhóm -OH ($H_3C-C-OH$) của TC với mật độ electron lớn sẽ nhường cho h^+ , sau đó quá trình dehydrat kèm chuyển vị hydro cũng xảy ra để tạo thành hợp chất có cấu trúc ổn định hơn (9) ($m/z = 427$) [79], [209]. Các hợp chất (11) ($m/z = 320,9$), (12) ($m/z = 238,9$) là kết quả của quá trình tách NH_3 và cắt đứt các liên kết khác nhau do h^+, e^- và $\bullet O_2^-$. Tuy nhiên quá trình này sẽ chưa được làm rõ trong nghiên cứu này vì cơ chế tương đối phức tạp và thời gian tồn tại của các hợp chất trung gian rất ngắn (con đường 3). Cuối cùng, các hợp chất (13), (14) được hình thành trực tiếp từ TC hoặc thông qua hợp chất trung gian (4) (con đường 4). Bên cạnh đó một số hợp chất có m/z nhỏ (116,7; 91) cũng được tìm thấy trong quá trình phân tích tuy nhiên không được xác định vì dữ liệu phân mảnh tương đối ít. Đồng thời, kết quả phân tích LC-ESI-MS và phép đo TOC đã được áp dụng cho dung dịch phản ứng. Giá trị TOC bắt đầu khoảng 550 mg/L; tuy nhiên, sau 150 phút xử lý TOC giảm 92% xuống còn 44 mg/L cho thấy sự khoáng hóa hoàn toàn. Từ kết quả phân tích LC-MS và TOC, kết luận rằng sự phân hủy TC trên chất xúc tác 2TH-TiO₂-500 đã được chuyển thành nhiều chất trung gian khác nhau và cuối cùng chúng được chuyển đổi thành CO₂ và H₂O.

➤ **Kết luận:** Sau quá trình nghiên cứu tổng hợp và phân tích vật liệu TiO₂ pha tạp các nguyên tố C, N, S thông qua các phương pháp đặc trưng cũng như hoạt tính quang xúc tác, chúng tôi nhận thấy rằng vật liệu 2TH-TiO₂-500 với khả năng xử lý TC 96 % ($C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W) cho phép chúng tôi hy vọng rằng vật liệu này sẽ đáp ứng được nhu cầu xử lý các vấn đề môi trường.

3.3. KẾT QUẢ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NUÔI TÔM CỦA VẬT LIỆU TiO₂ BIẾN TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC KẾT HỢP VỚI QUANG XÚC TÁC

3.3.1. Đánh giá chất lượng nước thải ban đầu

Kết quả phân tích chất lượng nước thải hồ nuôi tôm lấy từ xã Phước Thuận, huyện Tuy Phước, tỉnh Bình Định được trình bày ở *Bảng 3.6*.

Kết quả phân tích chất lượng nước đầu vào cho thấy, hầu hết các chỉ tiêu (trừ pH), đều vượt mức cho phép của nước thải được thải vào môi trường theo cột B từ 2 - 3 lần, cá biệt chỉ tiêu kháng sinh tetracycline vượt mức cho phép hơn 12 lần. Như vậy có thể kết luận rằng, nước thải nuôi tôm là một nguồn ô nhiễm nghiêm trọng, nếu nguồn nước này được thải trực tiếp vào môi trường thì nguy cơ gây ra ô nhiễm môi trường, lây lan dịch bệnh rất cao, đồng thời nó còn tạo điều kiện cho sự phát triển của các loài vi khuẩn kháng kháng sinh. Vì vậy, việc xử lý nguồn nước thải để đảm bảo các chỉ tiêu chất lượng nước thải này trước khi thải vào môi trường là cần thiết.

Bảng 3.6. Kết quả phân tích các chỉ tiêu ban đầu nước thải nuôi tôm

Chỉ tiêu	Giá trị	Quy chuẩn Việt Nam (QCVN) về chất lượng nước thải vào môi trường	
		Cột B ⁺	Cột A ⁺⁺
pH	7,11 ± 0,03	5,50 - 9,00*	
COD (mg/L)	279,67 ± 4,93	150,00*	75,00**
BOD ₅ (mg/L)	137,00 ± 1,00	50,00*	30,00**
TSS (mg/L)	301,30 ± 1,81	100,00*	50,00**
NH ₄ ⁺ (mg/L)	37,12 ± 0,63	10,00**	5,00**
N-tổng (mg/L)	74,72 ± 0,98	40,00**	20,00**
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	30,00 ± 0,52	6,00**	4,00**
Tetracycline (µg/L)	1210,00 ± 0,00	100,00***	100,00***

⁺ Quy định giá trị của các thông số ô nhiễm trong nước thải ven bờ khi xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

⁺⁺ Quy định giá trị của các thông số ô nhiễm trong nước thải ven bờ khi xả vào nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

^{**} Theo QCVN 10-MT-2015/BTNMT do Ban soạn thảo quy chuẩn quốc gia về chất lượng nước thải ven bờ.

^{***} Theo Thông tư số 08/VBHN-BNNPTNN ngày 25/02/2014 của Bộ trưởng Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn ban hành Danh mục thuốc, hoá chất, kháng sinh cấm sử dụng, hạn chế sử dụng.

3.3.2. Khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học

Remediate là một loại chế phẩm vi sinh bao gồm các chủng vi sinh vật xử lý môi trường nước được chọn lọc từ các chủng *Bacillus* có vai trò chuyển hóa các chất hữu cơ và ammoni. Những trục khuẩn *Bacillus* này có thể sinh trưởng và phát triển trong điều kiện hiếu khí hoặc yếm khí không bắt buộc [190]. Tiến hành thực nghiệm trên điều kiện môi trường hiếu khí với các nồng độ chế phẩm vi sinh khác nhau 3, 4, 5, 6 và 7 ppm (Hình 3.33) nhằm mục đích tìm ra điều kiện tối ưu cho sự hoạt động của các chủng vi khuẩn này trong việc xử lý môi trường nước thải nuôi tôm.

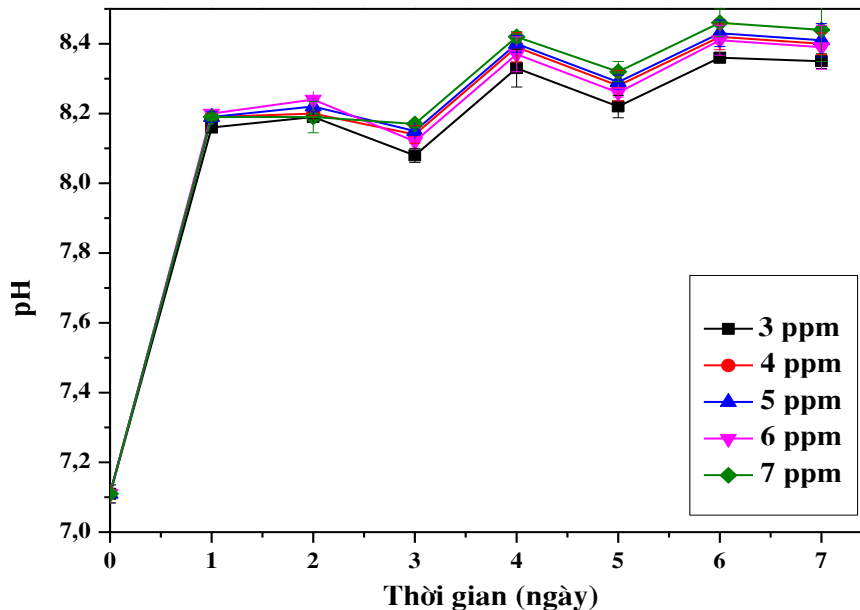


Hình 3.33. Bố trí thí nghiệm trong điều kiện có hiếu khí

Kết quả thực nghiệm được đánh giá thông qua hiệu quả xử lý các thông số đặc trưng trong nước thải pH, COD, BOD, TSS và NH_4^+ . Ở tất cả các nồng độ vi sinh vật, ngoại trừ giá trị pH được đo tăng theo thời gian xử lý, các giá trị COD, BOD,

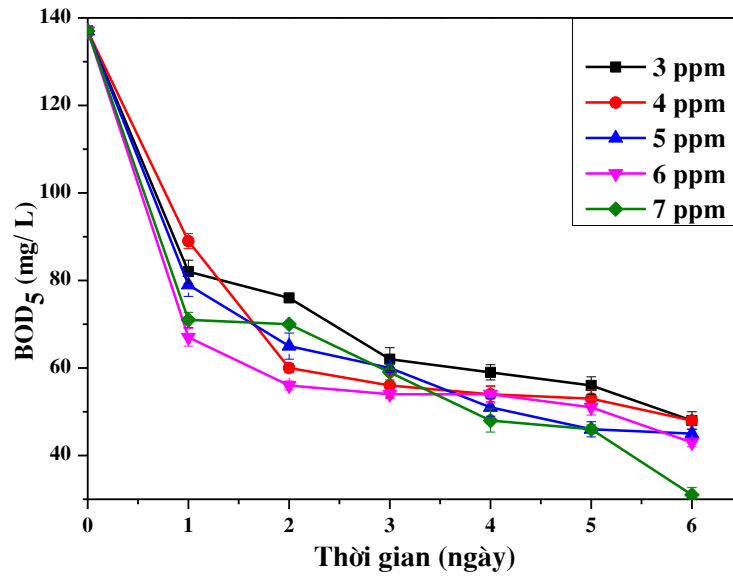
TSS và NH_4^+ giảm theo thời gian xử lý (Hình 3.34, 3.35, 3.36, 3.37). Kết quả này phù hợp với những nghiên cứu đã công bố trước đây [14], [30], [66], [105], [176].

Giá trị pH ban đầu ở môi trường hơi acid (6,78), sau đó tăng dần lên đến 8,35 (Hình 3.34). Kết quả trình bày trên Hình 3.34 cho thấy có sự tăng đều giá trị pH khi so sánh với mẫu đối chứng. Sự tăng giá trị của giá trị pH này có thể liên quan đến ammonia được sinh ra từ quá trình phân giải của protein và aminoacid có trong nguồn thức ăn dư thừa của tôm. Tuy nhiên, giá trị pH của mẫu được xử lý vi sinh trước và sau ở tất cả các nồng độ đều ở trong giới hạn cho phép (pH = 5,5 – 9). Ngoài những vi sinh vật có trong môi trường, các chủng *Bacillus* có trong chế phẩm cũng có khả năng tiết ra enzyme urease tạo điều kiện thúc đẩy nhanh quá trình ammonia hóa. Quá trình này chia thành 2 giai đoạn, giai đoạn đầu dưới tác dụng của enzyme urease tiết ra bởi các vi sinh vật sẽ bị thủy phân tạo thành muối cacbonat amoni, giai đoạn 2 cacbonat amoni sẽ được chuyển hóa thành NH_3 , CO_2 , và H_2O .



Hình 3.34. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi pH khi xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau

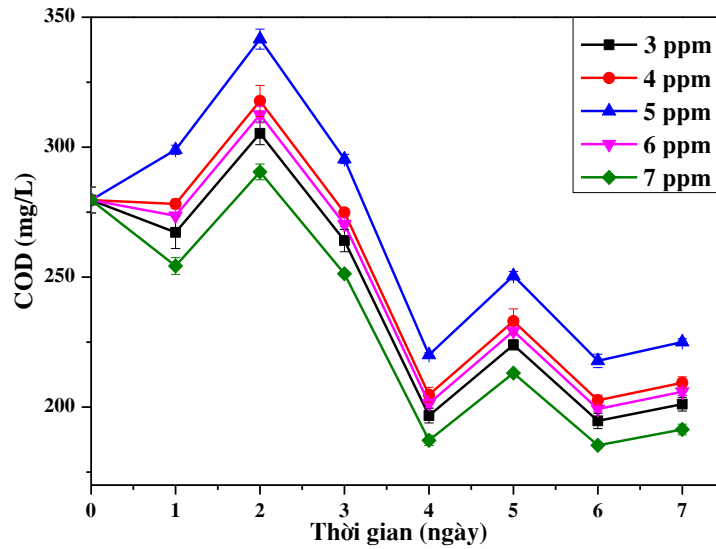
BOD_5 là một thông số quan trọng dùng để đánh giá chất lượng nước thải. Kết quả xử lý được trình bày trên Hình 3.35.



Hình 3.35. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi BOD₅ (mg/L) khi xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ

Kết quả từ *Hình 3.35* cho thấy, giá trị BOD₅ của mẫu ban đầu cao gấp nhiều lần so với giá trị cho phép (133-138 mg/L), điều này cho thấy trong nước thải ban đầu chứa nhiều các hợp chất hữu cơ, sẽ dẫn đến sự thiếu hụt hàm lượng oxy và tạo điều kiện thuận lợi cho sự hoạt động của nhóm vi khuẩn hiếu khí, trong đó có chủng *Bacillus* trong chế phẩm thực nghiệm. Sự hoạt động của các chủng vi sinh này sẽ làm tăng các chất độc như NH₃, H₂S,... dẫn đến giá trị pH tăng và hàm lượng TSS giảm trong các kết quả thực nghiệm. Trong nghiên cứu này, giá trị BOD₅ giảm theo thời gian xử lý được giải thích liên quan đến sự hoạt động của chủng *B. licheniformis*. Trong điều kiện hiếu khí, giá trị BOD₅ thấp nhất đối với mẫu xử lý ở nồng độ chế phẩm vi sinh cao (5-7 ppm). Vào ngày thứ 6 ở tất cả các nồng độ, hàm lượng BOD₅ giảm nhẹ và đều đạt quy chuẩn QCVN 02-19:2014/BNNPTNT, hàm lượng BOD₅ đạt giá trị thấp nhất ở mẫu M5 (31 ± 1,73 mg/L). Tuy nhiên, hàm lượng BOD₅ thay đổi mạnh diễn ra ở ngày thứ 4 và hiệu quả xử lý cao nhất có nồng độ chế phẩm là 7 ppm.

Giá trị COD và BOD giảm còn có thể liên quan đến việc sử dụng các hợp chất hữu cơ trong nước thải như một nguồn dinh dưỡng cho sự phát triển của các loài vi khuẩn hiện diện trong mẫu. Kết quả xử lý COD được trình bày trên *Hình 3.36*.

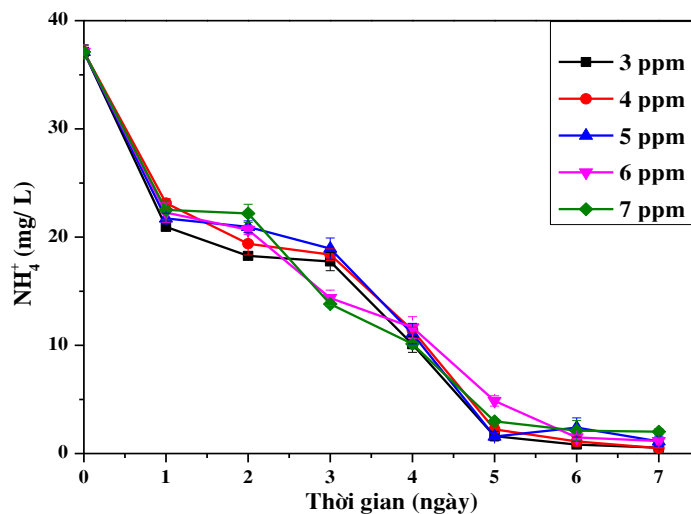


Hình 3.36. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi COD (mg/L) xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau

Kết quả xử lý với chỉ tiêu COD trên *Hình 3.36* cho thấy, COD thay đổi mạnh diễn ra ở ngày thứ 4 và hiệu quả xử lý cao nhất có nồng độ chế phẩm là 7 ppm, cụ thể từ ngày thứ 3 đến ngày thứ 4 giá trị COD thay đổi mạnh nhất, giá trị này giảm tương ứng là 25,51% ở tất cả nồng độ chế phẩm. Vào ngày thứ 5, hàm lượng COD tăng lên sau đó giảm nhẹ vào ngày thứ 6 và thứ 7. Sau 7 ngày thí nghiệm thì hàm lượng COD đã giảm đi một lượng đáng kể nhưng vẫn chưa đạt tiêu chuẩn nước thải ra ngoài môi trường (QCVN 02-19:2014/BNNPTNT). Kết quả này phù hợp với các công bố trước đây [94], [161]. Vi khuẩn *Bacillus* có trong chế phẩm có vai trò làm giảm COD và BOD [89], [225]. Tại nồng độ cao nhất của chế phẩm vi sinh là 7 ppm nhưng tỷ lệ COD giảm không nhiều có thể được giải thích bởi mối liên quan giữa hàm lượng chất hữu cơ thấp và tỷ lệ chết của vi sinh vật cao trong mẫu xử lý. Kết quả này tương ứng với kết quả được nghiên cứu bởi [90], giá trị COD giảm tương ứng 11% sau mỗi ngày xử lý và giảm cao nhất 70% ở ngày thứ 4.

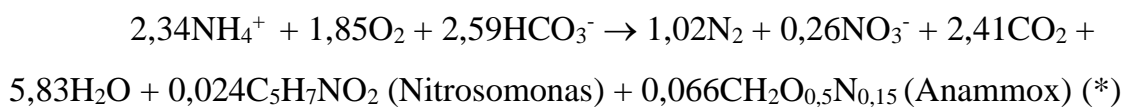
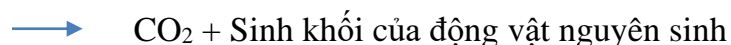
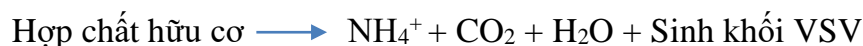
Hàm lượng NH_4^+ giảm mạnh theo thời gian xử lý (*Hình 3.37*) và giảm mạnh nhất ở ngày thứ 1 và ngày thứ 5 ở tất cả các nồng độ. Từ ngày thứ 1 đến ngày thứ 7 hàm lượng NH_4^+ của các mẫu xử lý ở nồng độ 3, 4, 5, 6 và 7 ppm giảm tương ứng là 98,55%; 98,65%; 96,98%; 96,88%; 94,56%. Kết quả này phù hợp với các nghiên

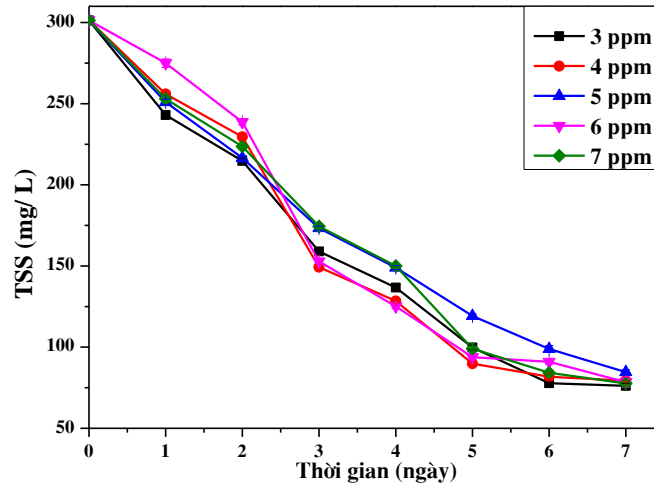
cứ [174], [191]. Theo nghiên cứu [78] cho thấy vi khuẩn *Bacillus pumilus* có khả năng tiết ra enzyme kiềm phân giải các hợp chất hữu cơ và sinh ra NH_4^+ , với cơ chế được chứng minh bởi các nghiên cứu [60], [122]. Tuy nhiên hàm lượng NH_4^+ trong nước thải đã giảm đi rất nhiều được giải thích thông qua sự chuyển hóa của nhóm vi khuẩn Nitrat, Nitrit. Hợp chất hữu cơ (giàu protein) sau khi được chuyển hóa tạo thành dạng NH_4^+ [168], [221], [223].



Hình 3.37. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi NH_4^+ (mg/L) xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau

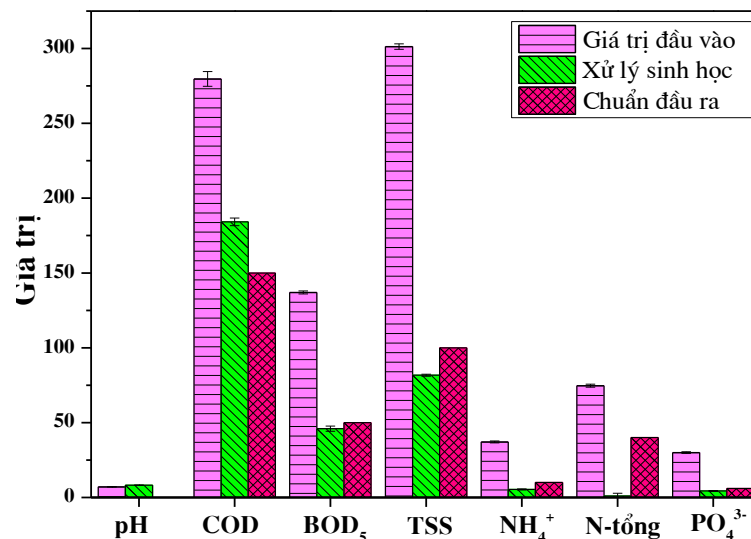
Quá trình oxy hóa ammonium và cuối cùng là quá trình hình thành dinitrogen bởi nhóm vi khuẩn Anammox có nguồn gốc từ lớp bùn thải của nước thải nuôi tôm [47]. Quá trình Anammox được thực hiện ở giai đoạn đầu nhờ vi khuẩn Nitrosomonas và được gọi là quá trình nitrit hóa một phần, lượng nitrit tạo thành sau đó sẽ oxy hóa lượng ammonium còn lại trong điều kiện kỵ khí để tạo thành nitơ nguyên tử bởi nhóm vi khuẩn Anammox (phương trình (*)) [145]. Kết quả của các quá trình này là sự giảm đáng kể các lượng thức ăn dư thừa tồn tại dưới dạng các hợp chất lơ lửng (Hình 3.38).





Hình 3.38. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi TSS (mg/L) khi xử lý nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh ở các nồng độ khác nhau

Như vậy, có thể thấy khả năng làm sạch nước thải nuôi tôm của chế phẩm vi sinh là rất cao và có hiệu quả rõ rệt. So sánh với tiêu chuẩn đầu ra nước thải ở *Bảng 3.7*, những kết quả đã phân tích cho thấy hiệu quả xử lý nước thải nuôi tôm ở nồng độ 7 ppm mang lại hiệu quả tốt nhất và chúng tôi chọn nồng độ chế phẩm vi sinh 7 ppm xử lý nước thải nuôi tôm để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo. Kết quả khả năng xử lý của vi sinh được thể hiện qua *Hình 3.39*.



Hình 3.39. Hiệu quả xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học

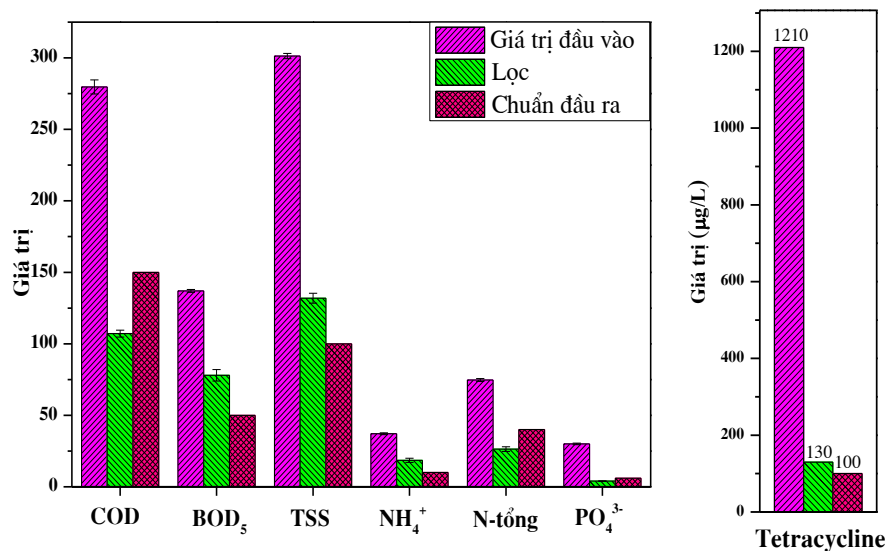
Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả của việc sử dụng chế phẩm vi sinh để xử lý nước thải, hầu hết các chỉ tiêu đã đạt quy chuẩn xả thải, tuy nhiên giá trị COD còn cao hơn nhiều so với quy chuẩn xả thải, điều này cho thấy nguồn nước thải này chứa nhiều hợp chất hữu cơ khó phân hủy.

3.3.3. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO₂-500

Thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác bằng vật liệu 2TH-TiO₂-500 được trình bày trên *Hình 3.40*.

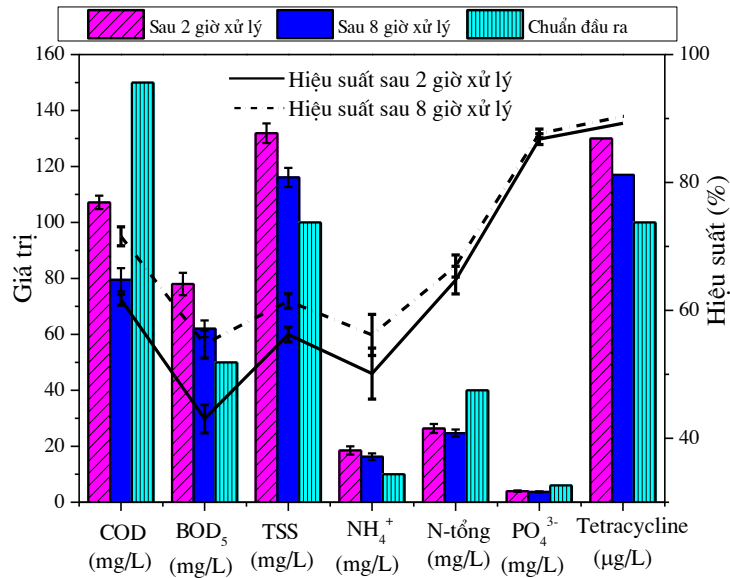
Hiệu suất quang xúc tác phân hủy TC trong nước thải nuôi tôm đạt 89,26%. Kết quả này hứa hẹn khả năng loại bỏ lượng lớn kháng sinh trong nước thải nuôi tôm nói riêng cũng như các nguồn nước bị ô nhiễm bởi kháng sinh nói chung, mang lại nhiều ý nghĩa trong thực tế. Hiệu quả xử lý TC trong nước thải nuôi tôm giảm hơn khi xử lý TC trong mẫu giả ở phòng thí nghiệm có thể là do sự cản trở của các chất rắn lơ lửng chưa được loại bỏ hoàn toàn.

Mặt khác, sau 2 giờ xử lý xúc tác quang, kết quả cho thấy một số chỉ tiêu trong nước thải đã đạt tiêu chuẩn đầu ra (COD, N- tổng) và một vài chỉ tiêu xấp xỉ về ngưỡng cho phép.



Hình 3.40. Hiệu quả xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO₂-500 sau 2 giờ (ĐKTN: $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W)

Với mong muốn xử lý tất cả các chỉ tiêu trong nước thải đạt quy chuẩn đầu ra, chúng tôi tiếp tục nâng thời gian xử lý lên 8 giờ. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong *Hình 3.41*.



Hình 3.41. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm của mẫu 2TH-TiO₂-500 theo thời gian

Kết quả cho thấy khi kéo dài thời gian xúc tác quang tới 8 giờ, các thông số phản ánh mức độ ô nhiễm của nguồn nước có giảm theo dự đoán, tốc độ phân hủy các chất ô nhiễm sau 8 giờ giảm đáng kể so với khi tiến hành ở 2 giờ, tuy vậy một số chỉ tiêu như BOD₅, TSS, NH₄⁺, TC vẫn chưa đạt tiêu chuẩn xả thải. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với quy luật về tốc độ của một phản ứng: tốc độ phản ứng giảm dần theo thời gian do nồng độ của các tác nhân phản ứng giảm [160]. Do đó, chúng tôi nhận thấy rằng nếu chỉ dựa vào phản ứng quang xúc tác để phân hủy các chất ô nhiễm trong nước thải nuôi tôm đạt quy chuẩn xả thải là chưa đủ. Vì vậy cần có những nghiên cứu kết hợp các phương pháp xử lý nhằm nâng cao hiệu quả chuyển hóa các chỉ tiêu này.

3.3.4. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm trên cơ sở kết hợp phương pháp sinh học với phương pháp quang xúc tác

Kết quả nghiên cứu khả năng xử lý nước thải hồ nuôi tôm trên cơ sở kết hợp phương pháp vi sinh với phương pháp quang xúc tác được trình bày ở *Bảng 3.7*.

Bảng 3.7. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học kết hợp với phương pháp quang xúc tác

Chỉ tiêu	Đầu vào (T)	Đầu ra (S)	Hiệu quả xử lý (%) $H\% = \frac{T-S}{T} \times 100\%$
pH	7,11 ± 0,03	8,17 ± 0,05	
COD (mg/L)	279,67 ± 4,93	68,85 ± 2,15	75,38 ± 0,77
BOD ₅ (mg/L)	137,00 ± 1,00	38,00 ± 2,00	72,26 ± 1,46
TSS (mg/L)	301,30 ± 1,81	67,07 ± 3,50	77,74 ± 1,16
NH ₄ ⁺ (mg/L)	37,12 ± 0,63	1,87 ± 0,17	94,97 ± 0,43
N-tổng (mg/L)	74,72 ± 0,98	19,42 ± 1,01	74,01 ± 1,36
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	30,00 ± 0,52	3,10 ± 0,20	89,67 ± 0,67
Tetracycline (µg/L)	1210,00 ± 0,00	75,00 ± 0,00	93,80 ± 0,00

Với kết quả xử lý kháng sinh đạt hiệu suất hơn 90% cho thấy việc kết hợp 2 phương pháp xử lý với nhau là thích hợp và hứa hẹn đầy tiềm năng để xử lý nguồn nước bị ô nhiễm bởi các kháng sinh nói riêng và các chất hữu cơ khó phân hủy nói chung. Nghiên cứu [96] chỉ ra rằng trong các kháng sinh thì tetracycline dễ bị phân hủy quang và có khả năng khoáng hóa cao, vì vậy áp dụng phương pháp oxy hóa nâng cao để xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kháng sinh tetracycline là phù hợp. Ngoài ra, lượng kháng sinh tetracycline và nhiều kháng sinh khác được hấp phụ đáng kể trong bùn [173], [118], do đó việc các chủng vi sinh vật sử dụng các chất dinh dưỡng trong nguồn nước để sinh trưởng và phát triển có thể sẽ giúp phân hủy một lượng đáng kể tetracycline bị hấp phụ trong bùn, hạn chế được sự phân tán của kháng sinh trong tự nhiên. Từ kết quả cho thấy, việc kết hợp hai phương pháp sinh học và phương pháp oxy hóa để xử lý nước thải nuôi tôm đầu ra các chỉ tiêu đều đạt chuẩn, trong đó giá trị của các chỉ tiêu như COD, NH₄⁺, N-tổng, PO₄³⁻ giảm sâu đạt giá trị ở cột A. Kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng xử lý nước thải thực tế bằng phương pháp kết hợp trước khi thải vào môi trường là rất khả thi.

KẾT LUẬN

Qua quá trình thực hiện luận án, một số kết quả được rút ra như sau:

1. Đã điều chế thành công vật liệu TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định và vật liệu TiO_2 biến tính các nguyên tố phi kim C, N, S (2TH- TiO_2 -500) bằng phương pháp thủy nhiệt với sự có mặt của tác nhân thiourea được thêm vào khi điều chế vật liệu TiO_2 biến tính. Vật liệu thu được cấu trúc là anatase, dạng hình cầu, đồng đều, độ kết tinh cao.

2. Vật liệu TiO_2 biến tính C, N, S (2TH- TiO_2 -500) tổng hợp có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến và cho hiệu suất quang xúc tác cao hơn so với vật liệu TiO_2 do hạn chế sự tái tổ hợp nhanh cặp điện tử - lỗ trống quang sinh và năng lượng vùng cấm hẹp. Kết quả khảo sát sự phân hủy kháng sinh TC trên xúc tác TiO_2 và 2TH- TiO_2 -500 cho thấy hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu 2TH- TiO_2 đạt 96% sau 120 phút chiếu sáng.

3. Động học quá trình phân hủy TC đã được nghiên cứu, kết quả cho thấy quá trình phân hủy TC trên xúc tác 2TH- TiO_2 -500 tuân theo phương trình động học bậc nhất của Langmuir-Hinshelwood.

4. Đã đề xuất cơ chế quang xúc tác của vật liệu 2TH- TiO_2 -500 đối với sự phân hủy kháng sinh TC. Kết quả phân tích LC-MS và TOC cho thấy sự phân hủy TC trên chất xúc tác đã được chuyển thành nhiều chất trung gian khác nhau và cuối cùng đã khoáng hóa hoàn toàn.

5. Đã thành công khi sử dụng vật liệu TiO_2 biến tính xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học kết hợp với phương pháp quang xúc tác. Kết quả thu được các chỉ tiêu trong nước thải nuôi tôm đủ tiêu chuẩn xả thải ra môi trường.

KIẾN NGHỊ

Đề tài có thể tiếp tục phát triển theo các hướng sau:

1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính trên một số pha nền (sét, silica, màng xenlulozo,...) để tăng tính khả thi trong ứng dụng xúc tác quang.
2. Khảo sát các sản phẩm tạo ra sau quá trình xử lý nhằm đánh giá đúng cơ chế phản ứng cũng như sản phẩm trung gian tạo thành, hạn chế sự đưa thêm chất ô nhiễm vào môi trường.
3. Khảo sát ứng dụng mô hình xử lý nước thải vào thực tế.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế

1. **Nguyen Thi Lan**, Vo Hoang Anh, Hoang Duc An, Nguyen Phi Hung, Dao Ngoc Nhiem, Bui Van Thang, Pham Khac Lieu, and Dinh Quang Khieu, “Synthesis of C-N-S-Tridoped TiO₂ from Vietnam Ilmenite Ore and Its Visible Light-Driven-Photocatalytic Activity for Tetracycline Degradation”, *Journal of Nanomaterials*, pp. 1-14, Volume 2020, Article ID 1523164.

Tạp chí trong nước

1. **Nguyễn Thị Lan**, Võ Hoàng Anh, Nguyễn Thị Việt Kiều, Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Phi Hùng, “Các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình điều chế vật liệu nano TiO₂ từ quặng Ilmenite Bình Định sử dụng tác nhân H₂SO₄”, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, T6(No 3), tr. 72-77, 2017.

2. **Nguyễn Thị Lan**, Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Thị Việt Kiều, Nguyễn Phi Hùng, Võ Viễn, “Tổng hợp và biến tính TiO₂ từ quặng Ilmenite Bình Định bằng thioure”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học – tập 24*, số 1/2019.

3. **Nguyễn Thị Lan**, Võ Hoàng Anh, Lê Thị Cẩm Nhung, Nguyễn Đình Tuyền, Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Phi Hùng, “Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng quang xúc tác phân hủy dung dịch tetracycline của vật liệu TiO₂ pha tạp C, N, S”, *Tạp chí Hóa học*, 57 (4E1,2), tr. 214-219, 2019.

4. **Nguyen Thi Lan**, Vo Hoang Anh, Nguyen Van Thang, Le Thi Cam Nhung, Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Phi Hung, “Influence of the annealing temperature on the tetracycline photocatalytic degradation of (C, N, S) co-doped TiO₂ materials”, *Science Journal of Quy Nhon University*, 14(3), pp 79-87, 2020.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng việt

- [1]. 2011/BTNMT QCVN 40: (2011), *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp*, Ban hành theo Thông tư số 47/2011/TT-BTNMT ngày 28 tháng 12 năm 2011 của Bộ trưởng Bộ Tài nguyên và Môi trường.
- [2]. Hoàng Trọng Trọng (1986), "*Thăm dò sơ bộ mỏ Titan sa khoáng Đê Gi, Nghĩa Bình*", Lưu trữ Địa chất, Hà Nội.
- [3]. Ngô Đắc Đảo, Tổng Công ty Khoáng sản Việt Nam (1998), "*Báo cáo Thăm dò mỏ sa khoáng ven biển Thuận An, Thừa Thiên - Huế*", Lưu trữ Địa chất, Hà Nội.
- [4]. Nguyễn Thị Trúc Linh (2017), "Đánh giá đặc trưng và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO₂/Hydroxyapatite tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt", *Tạp chí Khoa Học, Trường Đại học Sư phạm Tp Hồ Chí Minh*, 14(12), pp.47-54.
- [5]. Nguyễn Văn Huyền, Liên đoàn Địa chất 4 (1992), "*Tìm kiếm đánh giá quặng Titan sa khoáng ven biển Cẩm Xuyên, Kỳ Anh, Hà Tĩnh*", Lưu trữ Địa chất, Hà Nội.
- [6]. Trần Anh Huệ, Liên đoàn Địa chất Bắc Trung Bộ (1996), "*Báo cáo Thăm dò mỏ sa khoáng titan Vĩnh Thái, Quảng Trị*", Lưu trữ Địa chất, Hà Nội.
- [7]. Trương Công Hữu (2000), "*Điều tra địa chất bổ sung khu mỏ Ilmenit Gò Đình, Hàm Tân, Bình Thuận*", Lưu trữ Địa chất, Hà Nội.
- [8]. Ngô Tuấn Anh, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Đình Lâm (2009), "Xúc tác quang micronanocompozit trên cơ sở TiO₂ - Nanocarbon mang trên vật liệu đệm cacbon có cấu trúc", *Tạp chí Hóa học*, 47, tr.67-71.
- [9]. Nguyễn Đình Bảng, Nghiêm Xuân Thung, Mạc Đình Thiết, Nguyễn Minh Việt (2008), "Tổng hợp oxit hỗn hợp TiO₂ - CeO₂ có kích thước nano bằng phương pháp sol-gel", *Tạp chí Hóa học*, 46(2A), tr.1-6.
- [10]. Bộ Y tế (2009), *Dược điển Việt Nam IV*, NXB Hà Nội.
- [11]. Đặng Kim Chi (1999), *Hóa học môi trường*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.

- [12]. TS. Như Văn Cẩn (2016), *Hiện trạng và định hướng phát triển nuôi tôm nước lợ*, Tạp chí thủy sản.
- [13]. Trần Thị Đức và cộng sự (2002), "Chế tạo và nghiên cứu ứng dụng các màng xúc tác quang hóa TiO_2 ", *Tạp chí Hóa học*, 40(4A),
- [14]. Cao Ngọc Điệp, Nguyễn Thị Xuân My, Nguyễn Tân Bình (2012), " Ứng dụng chế phẩm sinh học xử lý nước - bùn đáy áo cá tra nuôi công nghiệp", *Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ*, 23a(2012), tr.1-10.
- [15]. Nguyễn Văn Dũng, Phạm Thị Thuý Loan, Đào Văn Lượng, Cao Thế Hà (2006), "Nghiên cứu điều chế vật liệu xúc tác quang hóa TiO_2 từ sa khoáng ilmenit. Phần III: Đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO_2 trong phản ứng quang phân hủy axit orange 10", *Tạp chí phát triển KH&CN*, 9(1), tr.25-31.
- [16]. Vũ Thị Thu Hà, Ngô Tuấn Anh, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Đình Lâm (2009), "Hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu tổ hợp TiO_2 nano", *Tạp chí Hóa học*, 47(6A), tr.102.
- [17]. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Đình Lâm, Nguyễn Thị Thu Trang (2010), "Tổng hợp và ứng dụng xúc tác quang hóa trên cơ sở titan dioxit (TiO_2) và cacbon nano dạng ống để loại lưu huỳnh sâu trong diesel", *Tạp chí Hóa học*, 48(4C), tr.51.
- [18]. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Thanh Bình, Nguyễn Đình Lâm (2010), "Nghiên cứu hoạt tính của xúc tác quang hóa TiO_2 - nano cacbon trong quá trình xử lý nước thải hữu cơ khó phân hủy", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 3, tr.42.
- [19]. Nguyễn Việt Hùng (2017), *Nghiên cứu điều chế TiO_2 nano từ quặng ilmenit theo phương pháp amoni hydro sunfat*, Luận án tiến sĩ kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
- [20]. Nguyễn Văn Huyền, Liên đoàn Địa chất 4 (1992), *Tìm kiếm đánh giá quặng Titan sa khoáng ven biển Cẩm Xuyên, Kỳ Anh, Hà Tĩnh*, Lưu trữ Địa chất, Hà Nội.

- [21]. Liđin R. A., Molosco V. A., Andreeva L. L., Người dịch: Lê Kim Long, Hoàng Nhâm (2001), Tính chất lí hóa học các chất vô cơ, NXB KH&KT, Hà Nội.
- [22]. Nguyễn Tấn Lâm, Trần Duy Đăm, Hồ Thị Nhật Linh, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Nguyễn Văn Nội (2015), "Điều chế TiO_2 từ dịch chiết phân giải quặng inmenite bằng tác nhân axit flohydric", *Tạp chí Hóa học*, 53(3E12), tr.43-46.
- [23]. Hồng Liên (2004), *Tiềm năng và hướng khai thác, chế biến quặng titan ở Việt Nam*, Tập đoàn Hóa chất Việt Nam.
- [24]. Ngô Sĩ Lương, Nguyễn Mạnh Tiến, Nguyễn Văn Hưng (2009), "Khảo sát quy trình nghiền và phân giải tinh quặng inmenit Hà Tĩnh bằng phương pháp axit sunfuric quy mô phòng thí nghiệm", *Tạp chí Hóa học*, 47(2A), tr.145-149.
- [25]. Ngô Sĩ Lương, Đặng Thị Thanh Lê (2008), "Điều chế bột anatase kích thước nano bằng cách thủy phân titan isopropoxit trong dung môi cloroform - nước", *Tạp chí Hóa học*, 46(2A), tr.177-181.
- [26]. Ngô Sĩ Lương, Đặng Thị Thanh Lê (2008), "Ảnh hưởng của thành phần và nhiệt độ dung dịch, nhiệt độ nung đến kích thước hạt và cấu trúc tinh thể của TiO_2 điều chế bằng phương pháp thủy phân TiCl_4 ", *Tạp chí Hoá học*, 46(2A), tr.169-176.
- [27]. Từ Văn Mặc (2003), *Phân tích hóa lý - Phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
- [28]. Nguyễn Thị Tuyết Mai và cộng sự (2012), "Ảnh hưởng của sự pha tạp La, N đến hoạt tính siêu ưa nước, chống sương mù của màng TiO_2 chế tạo bằng phương pháp nhúng phủ sol-gel", *Tạp chí Hóa học*, 50(5B), tr.93-96.
- [29]. Nguyễn Thị Tuyết Mai và cộng sự (2013), "Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano TiO_2 dạng anata bền ở nhiệt độ cao, ứng dụng làm lớp phủ tự sạch cho vật liệu ceramic", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ các trường Đại học Kỹ thuật*, 97, tr.106-110.

- [30]. Phan Thị Hồng Ngân, Phạm Khắc Liệu (2012), "Đánh giá khả năng xử lý nước thải nuôi trồng thủy sản nước lợ của bể lọc sinh học hiếu khí có lớp đệm ngập nước", *Tạp chí khoa học, Đại học Huế*, 74B(5), tr.113-122.
- [31]. Nguyễn Xuân Nguyên, Lê Thị Hoài Nam (2004), "Nghiên cứu xử lý nước rác Nam Sơn bằng màng xúc tác TiO_2 và năng lượng mặt trời", *Tạp chí Hoá học và Ứng dụng*, 8, tr.45-51.
- [32]. Nguyễn Xuân Nguyên, Phạm Hồng Hải, Nguyễn Văn Khôi, Phạm Châu Thùy, Phạm Thanh Yên, Trần Thị Đức, Lê Thị Hoài Nam, Bùi Tiến Dũng (2002), "Khử amoni trong nước và nước thải bằng phương pháp quang hoá với xúc tác TiO_2 ", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 40(3), tr.20-29.
- [33]. Nguyễn Huy Phiêu và cộng sự (2010), "Nghiên cứu công nghệ sản xuất muối kép titan-nhôm-amoni dùng trong công nghệ thuộc da", *Tạp chí Hóa học*, 48(5B), tr.42-45.
- [34]. Nguyễn Thị Hồng Phượng và cộng sự (2012), "Nghiên cứu đặc tính của vật liệu bột nano TiO_2 dạng anatata pha tạp La, Fe. Khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy metylen xanh của vật liệu", *Tạp chí Hóa học*, 50(5B), tr.93-96.
- [35]. Lê Mạnh Tân (2006), "Đánh giá các tác động ảnh hưởng tới chất lượng nước vùng nuôi tôm Cần Giò", *Tạp chí phát triển KH&CN*, 9(5), tr.77-84.
- [36]. TS. Trần Tất Thắng, ThS. Trần Văn Thảo (2012), *Tài nguyên quặng titan, zircon*, Tổng hội Địa chất Việt Nam.
- [37]. Hoàng Thế, Nghiêm Thị Hiền, Nguyễn Xuân Quang, Trần Đức Phiến (2005), "Sản xuất bột màu TiO_2 bằng phương pháp axit clohydric", *Tuyển tập công trình nghiên cứu khoa học - công nghệ 5 năm Viện Hoá học công nghiệp*, tr.91-94.
- [38]. Phạm Đỗ Thanh Thùy, Nghiêm Thị Hiền, Vũ Văn Toàn (2005), "Nghiên cứu điều chế TiO_2 từ quặng ilmenit Thừa Thiên - Huế theo phương pháp axit sunfuric", *Tạp chí Hóa học*, 43(5A), tr.262-267.
- [39]. TS. Vũ Dũng Tiến, ThS. Bùi Đức Quý, ThS. Trần Thị Bưởi, ThS. Nguyễn Trần Thọ (2013), *Tài liệu tập huấn khuyến nông Hướng dẫn sử dụng thuốc*

kháng sinh, sản phẩm xử lý và cải tạo môi trường trong nuôi trồng thủy sản, Nhà xuất bản Văn hóa Dân tộc Hà Nội.

- [40]. Nguyễn Đình Triệu (2001), Các phương pháp phân tích vật lý và hoá lý. Tập 1, NXB Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội.
- [41]. Hoàng Anh Tuấn và cộng sự (2010), "Nghiên cứu điều chế bột TiO₂ chất lượng cao theo phương pháp phân giải quặng inmenit bằng amoni florua", *Tạp chí Hóa học*, 48(5B), tr.52-57.
- [42]. Phan Đình Tuấn, Hoàng Minh Nam, Ngô Mạnh Thắng (2013), "Nghiên cứu ứng dụng TiO₂ nano làm chất xúc tác quang xử lý các hợp chất dễ bay hơi", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 51(5C), tr.358-363.
- [43]. Phan Văn Tường (2007), "Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm", *Đại học quốc gia Hà Nội*, tr.34-39.
- [44]. TS. Nguyễn Trung Việt, TS. Trần Thị Mỹ Diệu (2006), Xử lý nước thải, Green Eye Environment.
- [45]. Nguyễn Bá Xuân, Mai Tuyên (2006), "Nghiên cứu cơ chế và các điều kiện chế tạo vật liệu nano TiO₂ dạng anatase dùng làm xúc tác quang hoá", *Tạp chí Hoá học và Ứng dụng*, 6, tr.23.
- [46]. Nguyễn Bá Xuân, Mai Tuyên (2007), "Xúc tác quang hoá nano TiO₂ trên chất mang thủy tinh xốp", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 7, tr.38.

Tiếng anh

- [47]. Abma W. R., Driessen W., Haarhuis R., Van Loosdrecht M. C. M. (2010), "Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater", *Water Science and Technology*, 61(7), pp.1715-1722.
- [48]. Akpan U. G. , Hameed B. H. (2010), "The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts", *Applied Catalysis A: General*, 375(1), pp.1-11.
- [49]. Alexeiko L. N., Maslennikova I. G., Goncharuk V. K., Merkulov E. B. (2008), "Kinetics of Thermal Decomposition of Fluorinated Ilmenite", *Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering*, 10(3), pp.325-328.

- [50]. Anderson R., Groundwater P. W., Todd A., Worsley A. (2012), Antibacterial agents: chemistry, mode of action, mechanisms of resistance and clinical applications, John Wiley & Sons.
- [51]. Ansari S. A., Khan M. M., Ansari M. O., Cho M. H. (2016), "Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis", *New Journal of Chemistry*, 40(4), pp.3000-3009.
- [52]. Ao Y., Xu J., Fu D., Yuan C. (2009), "Synthesis of C,N,S-tridoped mesoporous titania with enhanced visible light-induced photocatalytic activity", *Microporous Mesoporous Mater*, 122(1-3), pp. 1–6.
- [53]. Asahi R., Morikawa T., Irie H., Ohwaki T. (2014), "Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects", *Chemical reviews*, 114(19), pp.9824-9852.
- [54]. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. (2001), "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *science*, 293(5528), pp.269-271.
- [55]. Avelino Corma (1997), "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chemical reviews*, 97(6), pp.2373-2420.
- [56]. Ba-Abbad M. M., Kadhum A. A. H., Mohamad A. B., Takriff M. S., Sopian K. (2012), "Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation", *Int J Electrochem Sci*, 7(6), pp.4871-4888.
- [57]. Behnajady M. A., Modirshahla , Shokri M., Rad B. (2008), "Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods", *Global NEST Journal*, 10(1), pp.1-7.
- [58]. Bhanvase B., Shende T., Sonawane S. J. E. T. R. (2017), "A review on graphene–TiO₂ and doped graphene–TiO₂ nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment", 6(1), pp.1-14.

- [59]. Brindha A., Sivakumar T. (2017), "Visible active N, S co-doped TiO₂/graphene photocatalysts for the degradation of hazardous dyes", *Photobiology A: Chemistry*, 340, pp.146-156.
- [60]. Buzzini A. P., Sakamoto I. K., Varesche M. B., Pires E. C. (2006), "Evaluation of the microbial diversity in an UASB reactor treating wastewater from an unbleached pulp plant", *Process Biochemistry*, 41(1), pp.168-176.
- [61]. Cao X., Tao J., Xiao X., Nan J. (2018), "Hydrothermal-assisted synthesis of the multi-element-doped TiO₂ micro/nanostructures and their photocatalytic reactivity for the degradation of tetracycline hydrochloride under the visible light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, pp.202-207.
- [62]. Carey J. H., Lawrence J., Tosine H. M. (1976), "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16(6), pp.697-701.
- [63]. Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004), "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), pp.33-177.
- [64]. Carrettin S., Hao Y., Aguilar-Guerrero V., Gates B. C., Trasobares S., Calvino J. J., Corma A. (2007), "Increasing the number of oxygen vacancies on TiO₂ by doping with iron increases the activity of supported gold for CO oxidation", *Chemistry—A European Journal*, 13(27), pp.7771-7779.
- [65]. Carter B.A., Williams D. B., Carter C. B. (1996), *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II*, Springer Science & Business Media.
- [66]. Chao C., Zhao Y., Keskar J., Ji M., Wang Z., Li X. (2020), "Simultaneous removal of COD, nitrogen and phosphorus and the tridimensional microbial response in a sequencing batch biofilm reactor: with varying C/N/P ratios", *Biochemical Engineering Journal*, 154, pp.107215.

- [67]. Chatterjee D., Dasgupta S. (2005), "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(2-3), pp.186-205.
- [68]. Chen D., Cheng Y., Zhou N., Chen P., Wang Y., Li K., Huo S., Cheng P., Peng P., Zhang R. J. J. o. C. P. (2020), "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review", pp.121725.
- [69]. Chen X., Burda C. (2004), "Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), pp.15446-15449.
- [70]. Chen Y. , Li D., Wang X., Wu L., Wang X., Fu X. (2005), "Promoting effects of H₂ on photooxidation of volatile organic pollutants over Pt/TiO₂", *New Journal of Chemistry*, 29(12), pp.1514-1519.
- [71]. Cheng X., Yu X., Xing Z. (2013), " Synthesis and characterization of C–N–S-tridoped TiO₂ nano-crystalline photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of rhodamine B", *Journal of physics and Chemistry of Solids*, 74(5), pp.684-690.
- [72]. Chhabra V., Pillai V., Mishra B., Morrone A., Shah D. (1995), "Synthesis, characterization, and properties of microemulsion-mediated nanophase TiO₂ particles", *Langmuir*, 11(9), pp.3307-3311.
- [73]. Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. (2002), "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51), pp.13669-13679.
- [74]. Choy K. (2003), "Chemical vapour deposition of coatings", *Progress in materials science*, 48(2), pp.57-170.
- [75]. Cong Y., Chen F., Zhang J., Anpo M. (2006), "Carbon and nitrogen-codoped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity", *Chemistry Letters*, 35(7), pp.800-801.

- [76]. Dalmázio I., Almeida M. O., Augusti R., Alves T. M. A. (2007), "Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(4), pp.679-687.
- [77]. Dawei L., Zhao Y., Wang Q., Yang Y., Zhang Z. (2013), "Enhanced biohydrogen production by accelerating the hydrolysis of macromolecular components of waste activated sludge using TiO₂ photocatalysis as a pretreatment", *Open Journal of Applied Sciences*, 3(2), pp.8.
- [78]. de Oliveira P. L., Duarte M. C. T., Ponezi A. N., Durrant L. R. (2009), "Use of *Bacillus pumilus* CBMAI 0008 and *Paenibacillus* sp. CBMAI 868 for colour removal from paper mill effluent", *Brazilian Journal of Microbiology*, 40(2), pp.354-357.
- [79]. Debayle D., Dessalces G., M. F. Grenier-Loustalot (2008), "Multi-residue analysis of traces of pesticides and antibiotics in honey by HPLC-MS-MS", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(3), pp.1011-1020.
- [80]. Doerffler W., Hauffe K. (1964), "Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces", *Journal of Catalysis*, 3(2), pp.156-170.
- [81]. Dong G., Huang L., Wu X., Wang C., Liu Y., Liu G., Wang L., Liu X., Xia H. (2018), "Effect and mechanism analysis of MnO₂ on permeable reactive barrier (PRB) system for the removal of tetracycline", *Chemosphere*, 193, pp.702-710.
- [82]. Donohue M. D., Aranovich G. L. (1999), "A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids", *Fluid Phase Equilibria*, 158, pp.557-563.
- [83]. Fan D., Weirong Z., Zhongbiao W. (2008), "Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂ with 1D nanostructure

- prepared by the nano-confinement effect", *Nanotechnology*, 19(36), pp.365607.
- [84]. Fang W., Xing M., Zhang J. J. J. o. P., Reviews P. C. P. (2017), "Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review", 32(pp.21-39.
- [85]. Feng X., Zhai J., Jiang L. (2005), "The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films", *Angewandte Chemie International Edition*, 44(32), pp.5115-5118.
- [86]. Friedmann D., Mendive C., Bahnemann D. (2010), "TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), pp.398-406.
- [87]. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. (1999), "TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications", *A Revolution in cleaning technology*, pp.14-21.
- [88]. Fujishima A., Honda K. (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238(5358), pp.37-38.
- [89]. Gaikwad G. L., Wate S. R., Ramteke D. S., Kunal R. (2014), "Development of microbial consortia for the effective treatment of complex wastewater", *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 5(4),
- [90]. Garcha S., Brar S., Sharma K. (2014), Performance of a laboratory prepared microbial consortium for degradation of dairy waste water in a batch system.
- [91]. García-Muñoz P., Pliego G., Zazo J., Bahamonde (2016), "Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes", *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), pp.542-548.
- [92]. Ghugal S. G., Umare S. S., Sasikala R. (2015), "Photocatalytic mineralization of anionic dyes using bismuth doped CdS-Ta₂O₅ composite", *RSC Advances*, 5(78), pp.63393-63400.
- [93]. Grabowska E., Marchelek M., Klimczuk T., Trykowski G., Zaleska-Medynska A. (2016), "Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and

- photocatalytic activity under UV–vis and visible light", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, pp.191-206.
- [94]. Hamza U. D., Mohammed I. A., Sale A. (2012), "Potentials of bacterial isolates in bioremediation of petroleum refinery wastewater", *Journal of Applied Phytotechnology in Environmental Sanitation*, 1(3), pp.131-138.
- [95]. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005), "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), pp. 8269-8285.
- [96]. Hernández-Uresti D. B., Vázquez A., Sanchez-Martinez D., Obregón S. (2016), "Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV–vis irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 324, pp.47-52.
- [97]. Hexing L., Xinyu Z., Yuning H., Jian Z. (2007), "Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO₂ photocatalyst for methylene blue mineralization", *Environmental science & technology*, 41(12), pp.4410-4414.
- [98]. Hoo P., Abdullah A. Z. (2015), "Kinetics modeling and mechanism study for selective esterification of glycerol with lauric acid using 12-tungstophosphoric acid post-impregnated SBA-15", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(32), pp.7852-7858.
- [99]. Hu X., Sun Z., Song J., Zhang G., Li C., Zheng S. (2019), "Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO₂/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline", *Journal of colloid and interface science*, 533, pp.238-250.
- [100]. Huang B., Yang Y., Chen X., Ye D. (2010), "Preparation and characterization of CdS–TiO₂ nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes", *Catalysis Communications*, 11(9), pp.844-847.
- [101]. Hung L. C., Hai T. D., Khoa T. A., Vien L. M., Tuan P. D. J. V. J. o. C. (2019), "Purification of titanium tetrachloride from titania slag chlorination", 57(5), pp.620-627.

- [102]. In-Cheol K., Qiwu Z., Shu Y., Tsugio S., Fumio S. (2008), "Novel method for preparation of high visible active N-doped TiO₂ photocatalyst with its grinding in solvent", *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(3-4), pp.570-576.
- [103]. Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K. (2003), "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders", *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(23), pp.5483-5486.
- [104]. Ji Y., Zhang H., Ma X., Xu J., Yang D. (2003), "Single-crystalline SnS₂ nano-belts fabricated by a novel hydrothermal method", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(44), pp.L661.
- [105]. Jia L., Jiang B., Huang F., Hu X. (2019), "Nitrogen removal mechanism and microbial community changes of bioaugmentation subsurface wastewater infiltration system", *Bioresource technology*, 294, pp.122140.
- [106]. Jiang W. T., Chang P. H., Wang Y. S., Tsai Y., Jean J. S., Li Z. (2015), "Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(5), pp.1695-1704.
- [107]. Jin C., Zheng R. Y., Guo Y., Xie J. L., Zhu Y. X., Xie Y. C. (2009), "Hydrothermal synthesis and characterization of phosphorous-doped TiO₂ with high photocatalytic activity for methylene blue degradation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 313(1-2), pp.44-48.
- [108]. Joo J., Shim J., Seo H., Jung N., Wiesner U., Lee J., Jeon S. (2010), "Enhanced photocatalytic activity of highly crystallized and ordered mesoporous titanium oxide measured by silicon resonators", *Analytical chemistry*, 82(7), pp.3032-3037.
- [109]. Joo K. W., Pradhan D., Min B.-K., Sohn Y. (2014), "Adsorption/photocatalytic activity and fundamental natures of BiOCl and BiOCl_xI_{1-x} prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects", *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, pp.711-725.

- [110]. Jose Ricardo Alvarez Corena (7/2015), *Heterogeneous Photocatalysis for the Treatment of Contaminants of Emerging Concern in Water*, Degree of Doctor of Philosophy in Civil Engineering, Worcester Polytechnic Institute.
- [111]. Kamel A. M., Fouda H. G., Brown P. R., Munson B. (2002), "Mass spectral characterization of tetracyclines by electrospray ionization, H/D exchange, and multiple stage mass spectrometry", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 13(5), pp.543-557.
- [112]. Kamisaka H., Adachi T., Yamashita K. J. T. J. o. c. p. (2005), "Theoretical study of the structure and optical properties of carbon-doped rutile and anatase titanium oxides", 123(8), pp.084704.
- [113]. Katsumata K.-i., Motoyoshi R., Matsushita N., Okada K. (2013), "Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/WO₃ composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas", *Journal of hazardous materials*, 260, pp.475-482.
- [114]. Khaki M. R. D., Shafeeyan M. S., Raman A. A. A., Daud W. M. A. W. J. J. o. e. m. (2017), "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review", 198(pp.78-94).
- [115]. Khan H., Swati I. K., Younas M., Ullah A. (2017), "Chelated Nitrogen-Sulphur-Codoped TiO₂: Synthesis, Characterization, Mechanistic, and UV/Visible Photocatalytic Studies", *International Journal of Photoenergy*, 2017,
- [116]. Khazin L.G. (1970), *Dvuokis' titana (Titanium Dioxide)*, Leningrad: Khimiya, Russian.
- [117]. Kibanova D., Trejo M., Destailats H., Cervini-Silva (2011), "Photocatalytic activity of kaolinite", *Catalysis Communications*, 12(8), pp.698-702.
- [118]. Kim S., Aga D. S. (2007), "Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants", *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10(8), pp.559-573.

- [119]. Knox J. H., Jurand J. (1979), "Mechanism of reversed-phase separation of tetracyclines by high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 186, pp.763-782.
- [120]. Krstić A., Stanković H., Rubežić M., Vasić M., Zarubica A. J. A. T. (2018), "Chemical modifications of nanostructured titania-based materials in photocatalytic decomposition/conversion of various organic pollutants: A short review", 7(2), pp.78-84.
- [121]. Kubelka P., Munk F. (1931), "The Kubelka-Munk Theory of Reflectance", *Zeits f Techn Physik*, 12, pp.593–601.
- [122]. Kumar A., Dhall P., Kumar R. (2010), "Redefining BOD: COD ratio of pulp mill industrial wastewaters in BOD analysis by formulating a specific microbial seed", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(3), pp.197-202.
- [123]. Kumar S. G., Devi L. G. (2011), "Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics", *The Journal of physical chemistry A*, 115(46), pp.13211-13241.
- [124]. Kuo Y. L., Su T. L., Kung F. C., Wu T. J. (2011), "A study of parameter setting and characterization of visible-light driven nitrogen-modified commercial TiO₂ photocatalysts", *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), pp.938-944.
- [125]. Laptash N. M. , Maslennikova I. (2013), "Fluoride processing of titanium-containing minerals", *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2(4), pp.21-24.
- [126]. Lei X. F., Xue X. X., Yang H., Chen C., Li X., Niu M. C., Gao X. Y., Yang Y. T. (2015), "Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N, S and C) co-doped TiO₂ nano-materials", *Applied Surface Science*, 332, pp.172-180.

- [127]. Lei X. F., Xue X. X., Yang H., Chen C., Li X., Pei J. X., Niu M. C., Yang Y. T., Gao X. Y. (2015), "Visible light-responded C, N and S co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr(VI)", *Journal of Alloys and Compounds*, 646, pp.541-549.
- [128]. Lewcenko N. A., Byrnes M. J., Daeneke T., Wang M., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., Spiccia L. (2010), "A new family of substituted triethoxysilyl iodides as organic iodide sources for dye-sensitised solar cells", *Journal of Materials Chemistry*, 20(18), pp.3694-3702.
- [129]. Li C., Liang B., Xu J., Wang X. (2008), "Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), pp.293-300.
- [130]. Li W., Shah S. I., Huang C.-P., Jung O., Ni C. J. M. S., B E. (2002), "Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO₂ nanoparticles", 96(3), pp.247-253.
- [131]. Li X., Xie J., Jiang C., Yu J., Zhang P. J. F. o. E. S., Engineering (2018), "Review on design and evaluation of environmental photocatalysts", 12(5), pp.14.
- [132]. Li Z., Wang Z., Li G. (2016), "Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method", *Powder technology*, 287, pp.256-263.
- [133]. Li Z. X., Xie Y. L., Xu H., Wang T. M., Xu Z. G., Zhang H. L. (2011), "Expanding the photoresponse range of TiO₂ nanotube arrays by CdS/CdSe/ZnS quantum dots co-modification", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 224(1), pp.25-30.
- [134]. Liao Y., Que W., Jia Q., He Y., Zhang J., Zhong P. (2012), "Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array", *Journal of Materials Chemistry*, 22(16), pp.7937-7944.

- [135]. Lim J., Kim H., Alvarez P. J., Lee J., Choi W. (2016), "Visible light sensitized production of hydroxyl radicals using fullerol as an electron-transfer mediator", *Environmental science & technology*, 50(19), pp.10545-10553.
- [136]. Lin X., Fu D., Hao L., Ding Z. (2013), "Synthesis and enhanced visible-light responsive of C, N, S-tridoped TiO₂ hollow spheres", *Journal of Environmental Sciences*, 25(10), pp.2150-2156.
- [137]. Lin X., Fu D., Hao L., Ding Z. (2013), "Synthesis and enhanced visible-light responsive of C,N,S-tridoped TiO₂ hollow spheres", *J Environ Sci (China)*, 25(10), pp. 2150–2156.
- [138]. Lin Y.-T., Weng C.-H., Lin Y.-H., Shiesh C.-C., Chen F.-Y. J. S., technology p. (2013), "Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst", 116, pp.114-123.
- [139]. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. (1995), " Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem Rev*, 95(3), pp. 735-758.
- [140]. Liu G., Han C., Pelaez M., Zhu D., Liao S., Likodimos V., Kontos A. G., Falaras P., Dionysiou D. D. J. J. o. M. C. A. C. (2013), "Enhanced visible light photocatalytic activity of CN-codoped TiO₂ films for the degradation of microcystin-LR", 372, pp.58-65.
- [141]. Liu G., Wang X., Wang L., Chen Z., Li F., Lu G. Q. M., Cheng H.-M. (2009), "Drastically enhanced photocatalytic activity in nitrogen doped mesoporous TiO₂ with abundant surface states", *Journal of colloid and interface science*, 334(2), pp.171-175.
- [142]. Liu S., Chen X. (2008), "A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation", *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), pp.48-55.
- [143]. Liu Y. , Liu J., Lin Y., Zhang Y., Wei Y. (2009), "Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation", *Ceramics International*, 35(8), pp.3061-3065.

- [144]. Liu Y., Qi T., Chu J., Tong Q., Zhang Y. (2006), "Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure", *International Journal of Mineral Processing*, 81(2), pp.79-84.
- [145]. Long N. H. T., Suong N. K. (2012), "Correlation between bicarbonate and ammonium in partial/anammox process treating ammonium in swine wastewater", *Tap chi sinh hoc* 34(3se), pp.63-68.
- [146]. Lv J., Sheng T., Su L., Xu G., Wang D., Zheng Z., Wu Y. (2013), "N, S co-doped-TiO₂/fly ash beads composite material and visible light photocatalytic activity", *Applied surface science*, 284, pp.229-234.
- [147]. Lynch J., Giannini C., Cooper J. K., Loiudice A., Sharp I. D., Buonsanti R. (2015), "Substitutional or interstitial site-selective nitrogen doping in TiO₂ nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(13), pp.7443-7452.
- [148]. McCusker L. B. (1998), "Product characterization by X-ray powder diffraction", *Micropor Mesopor Mater*, 22, pp.495-666.
- [149]. Method S. M. C. J. O. R. (1997), "5220 Chemical Oxygen Demand (COD) 5220 B", 5000(pp.14-19.
- [150]. Moseley H. G. J. (1913), "The high frequency spectra of the elements", *Philosophical Magazine*, 156, pp.1024-1034.
- [151]. Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D., Muilenberg G. E. (1992), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy Perkin–Elmer*, Eden Prairie.
- [152]. Muhich C. L. , Westcott IV J. Y., Fuerst T., Weimer A. W., Musgrave C. B. (2014), "Increasing the photocatalytic activity of anatase TiO₂ through B, C, and N doping", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(47), pp.27415-27427.
- [153]. Muruganandham M., Swaminathan M. (2006), "TiO₂–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters", *Journal of Hazardous Materials B*, 135, pp.78–86.

- [154]. Nasirian M., Lin Y., Bustillo-Lecompte C., Mehrvar M. J. I. J. o. E. S., Technology (2018), "Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide using non-metal doping methods under visible light: a review", 15(9), pp.2009-2032.
- [155]. Nayl A. A., Aly H. F. (2009), "Acid leaching of ilmenite decomposed by KOH", *Hydrometallurgy*, 97(1-2), pp.86-93.
- [156]. Nguyen Tan Lam, Ho Thi Nhat Linh, Nguyen Thi Phuong Le Chi, Nguyen Thi Dieu Cam, Mai Hung Thanh Tung, Nguyen Van Noi (2016), "Modification of titanium dioxide nanomaterials by sulfur for photocatalytic degradation of methylene blue even under visible light", *Journal of science and Technology*, 54(2A), pp.164-170.
- [157]. Nyanti L., Berundang G., Ling T.Y. (2010), "Short term treatment of shrimp aquaculture wastewater using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)", *World Applied Sciences Journal*, 8(9), pp.1150-1156.
- [158]. Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. (2004), "Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light", *Applied Catalysis A: General*, 265(1), pp. 115–121.
- [159]. Olsen J. V., Godoy L. M. F., Li G., Macek B., Mortensen P., Pesch R., Makarov A., Lange O., Horning S., Mann M. (2005), "Parts per million mass accuracy on an Orbitrap mass spectrometer via lock mass injection into a C-trap", *Molecular & Cellular Proteomics*, 4(12), pp.2010-2021.
- [160]. Omar A. E. S., Baader Wilhelm J, Bastos Erick L (2016), "Practical chemical kinetics in solution", *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, 5, pp.1-68.
- [161]. Ordaz-Díaz L. A., Rojas-Contreras J. A., Rutiaga-Quiñones O. M., Moreno-Jiménez M. R., Alatríste-Mondragón F., Valle-Cervantes S. (2014), "Microorganism degradation efficiency in BOD analysis formulating a specific microbial consortium in a pulp and paper mill effluent", *BioResources*, 9(4), pp.7189-7197.

- [162]. Oseghe E. O., Ofomaja A. E. (2018), "Study on light emission diode/carbon modified TiO₂ system for tetracycline hydrochloride degradation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 360, pp.242-248.
- [163]. Parnicka P., Mazierski P., Grzyb T., Lisowski W., Kowalska E., Ohtani B., Zaleska-Medynska A., Nadolna J. (2018), "Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂ ", *Beilstein journal of nanotechnology*, 9(1), pp.447-459.
- [164]. Paz Y. J. A. C. B. E. (2010), "Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview", 99(3-4), pp.448-460.
- [165]. Pedraza F., Vazquez A. J. J. o. P., Solids C. o. (1999), "Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃", 60(4), pp.445-448.
- [166]. Peighambardoust N. S., Asl S. K., Mohammadpour R., Asl S. K. (2018), "Band-gap narrowing and electrochemical properties in N-doped and reduced anodic TiO₂ nanotube arrays", *Electrochimica Acta*, 270, pp.245-255.
- [167]. Pelaez M. (2012), " A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catal B, EnvironApplied Catalysis B* 125, pp.331–349.
- [168]. Pereira A. D., de Almeida Fernandes L., Castro H. M. C., Leal C. D., Carvalho B. G. P., Dias M. F., Nascimento A. M. A., de Lemos Chernicharo C. A., de Araújo J. C. (2019), "Nitrogen removal from food waste digestate using partial nitrification-anammox process: Effect of different aeration strategies on performance and microbial community dynamics", *Journal of Environmental Management*, 251, pp.109562.
- [169]. Police A. K. R., Pulagurla V. L. R., Vutukuri M. S., Basavaraju S., Valluri Durga K., Machiraju S. (2010), "Photocatalytic degradation of isoproturon pesticide on C, N and S doped TiO₂", *Journal of Water Resource and Protection*, 2010, pp.2010.

- [170]. Pong T. K., Besida J., O'Donnell T. K., Wood D. G. (1995), "A Novel Fluoride Process for Producing TiO₂ from Titaniferous Ore", *Ind Eng Chem Res* 34(pp.308-313).
- [171]. Pouretedal H. R., Afshari B. (2016), "Preparation and characterization of Zr and Sn doped TiO₂ nanocomposite and photocatalytic activity in degradation of tetracycline", *Desalination and Water Treatment*, 57(23), pp.10941-10947.
- [172]. Poznyaka S. K., Kokorinb A. I., Kulakc A.I. (1998), "Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO₂ electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 442(1-2), pp.99-105.
- [173]. Prado N., Ochoa J., Amrane A. (2009), "Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosine antibiotics in activated sludge system", *Process Biochemistry*, 44, pp.1302-1306.
- [174]. Rajakumar D., Ramah K., Rathika S., Thiyagarajan G. (2008), "Automation in micro-irrigation", *Science Tech Entrepreneur*, pp.1-8.
- [175]. Rakshit A., Suresh C. A. (2016), *Photocatalysis: Principles and Applications*, CRC Press, USA.
- [176]. Reginatto V., Teixeira R., Pereira F., Schmidell W., Furigo Jr A., Menes R., Etchebehere C., Soares H. (2005), "Anaerobic ammonium oxidation in a bioreactor treating slaughterhouse wastewater", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(4), pp.593-600.
- [177]. Regonini D., Bowen C.R., Jaroenworuluck A., Stevens R. (2013), "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(112), pp.377-406.
- [178]. Rincon A. G., Pulgarin C. (2004), "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: implications in solar water disinfection", *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), pp.283-302.

- [179]. Sasikumar C., Rao D. S. , Srikanth S., Mukhopadhyay N. K., Mehrotra S. P. (2007), "Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H₂SO₄", *Hydrometallurgy*, 88(1-4), pp.154-169.
- [180]. Sasikumar C., Rao D. S., Srikanth S., Ravikumar B., Mukhopadhyay N. K., Mehrotra S. P. (2004), "Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India", *Hydrometallurgy*, 75(1-4), pp.189-204.
- [181]. Sasikumar C., Srikanth S., Mukhopadhyay N. K., Mehrotra S. P. (2009), "Energetics of mechanical activation–Application to ilmenite", *Minerals Engineering*, 22(6), pp.572-574.
- [182]. Shi J., Yan X., Cui H. J., Zong X., Fu M. L., Chen S., Wang L. (2012), "Low-temperature synthesis of CdS/TiO₂ composite photocatalysts: influence of synthetic procedure on photocatalytic activity under visible light", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 356, pp.53-60.
- [183]. Shi L., Liang L., Ma J., Wang F., Sun J. (2014), "Enhanced photocatalytic activity over the Ag₂O–gC₃N₄ composite under visible light", *Catalysis Science & Technology*, 4(3), pp.758-765.
- [184]. Shi W., Yang W., Li Q., Gao S., Shang P., Shang J. K. (2012), "The synthesis of nitrogen/sulfur co-doped TiO₂ nanocrystals with a high specific surface area and a high percentage of {001} facets and their enhanced visible-light photocatalytic performance", *Nanoscale research letters*, 7(1), pp.1-9.
- [185]. Sing K. S. W. (1985), "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure and applied chemistry*, 57(4), pp.603-619.
- [186]. Sirirerkratana K., Kemacheevakul P., Chuangchote S. J. J. o. C. P. (2019), "Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets", 215(pp.123-130.

- [187]. So C. M., Cheng M. Y., Yu J. C., Wong P. K. (2002), "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation", *Chemosphere*, 46, pp. 905–912.
- [188]. Sökmen M., Kesir M. K., Alomar S. Y. J. A. J. N. (2017), "Phthalocyanine-TiO₂ nanocomposites for photocatalytic applications: a review", 3(pp.63-80.
- [189]. Soni S. S., Henderson M. J., Bardeau J. F., Gibaud A. (2008), "Visible-Light Photocatalysis in Titania-Based Mesoporous Thin Films", *Advanced Materials*, 20(8), pp.1493-1498.
- [190]. Sonune N., Garode A. (2018), "Isolation, characterization and identification of extracellular enzyme producer *Bacillus licheniformis* from municipal wastewater and evaluation of their biodegradability", *Biotechnology Research and Innovation*, 2(1), pp.37-44.
- [191]. Sonune N. A., Mungal N., Kamble S. (2015), "Study of physico-chemical characteristics of domestic wastewater in Vishnupuri, Nanded, India", *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(1), pp.533-536.
- [192]. Soonhyun K., Seong-Ju H., Wonyong C. (2005), "Visible light active platinum-ion-doped TiO₂ photocatalyst", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51), pp.24260-24267.
- [193]. Summaries (2008), *Mineral Commodity, US Department of the Interior*, US Geological Survey.
- [194]. Sun H., Bai Y., Cheng Y., Jin W., Xu N. (2006), "Preparation and characterization of visible-light-driven carbon– sulfur-codoped TiO₂ photocatalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(14), pp.4971-4976.
- [195]. Syed Z. I., Suraj N., Young K. D., Stephen E. R. (2017), "Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania", *Inorganics*, 5(1), pp.15.

- [196]. Szczepanik B. J. A. C. S. (2017), "Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review", 141(pp.227-239).
- [197]. Taki M., Nobuo I., Yoshiro K., Kenji K., Shumei I., Yoshio T., Yasushi M. (2007), "High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite", *Catalysis today*, 120(2), pp.226-232.
- [198]. Tang X., Wang Z., Wang Y. (2018), "Visible active N-doped TiO₂/reduced graphene oxide for the degradation of tetracycline hydrochloride", *Chemical Physics Letters*, 691, pp.408-414.
- [199]. Thakur K., Kandasubramanian B. J. J. o. C., Data E. (2019), "Graphene and graphene oxide-based composites for removal of organic pollutants: a review", 64(3), pp.833-867.
- [200]. Thamaphat K., Limsuwan P., Ngotawornchai B. (2008), "Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM", *Kasetsart J(Nat Sci)*, 42(5), pp.357-361.
- [201]. Valencia S., Marín J. M., Restrepo G. (2010), "Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment", *The Open Materials Science Journal*, 4, pp.9-14.
- [202]. Valentin C. D., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M. C., Giamello E. (2007), "N-doped TiO₂: Theory and experiment", *Chemical Physics*, 339(1-3), pp.44-56.
- [203]. Van Dyk J. P., Vegter N. M., Pistorius P. C. (2002), "Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid", *Hydrometallurgy*, 65(1), pp.31-36.
- [204]. Van Eeckhaut A., Lanckmans K., Sarre S., Smolders I., Michotte Y. (2009), "Validation of bioanalytical LC-MS/MS assays: evaluation of matrix effects", *Journal of Chromatography B*, 877(23), pp.2198-2207.
- [205]. Wammer K. H., Slattery M. T., Stemig A. M., Ditty J. L. (2011), "Tetracycline photolysis in natural waters: loss of antibacterial activity", *Chemosphere*, 85(9), pp.1505-1510.

- [206]. Wang J., Tafen D. N., Lewis J. P., Hong Z., Manivannan A., Zhi M., Li M., Wu N. (2009), " Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts", *Journal of the American Chemical Society*, 131(34), pp.12290-12297.
- [207]. Wang J., Zhi D., Zhou H., He X., Zhang D. (2018), "Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode", *Water Res*, 137, pp.324-334.
- [208]. Wang Y., Huang Y., Ho W., Zhang L., Zou Z., Lee S. (2009), "Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C-N-S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation", *J Hazard Mater*, 169(1-3), pp. 77–87.
- [209]. Wang Y., Zhang H., Zhang J., Lu C., Huang Q., Wu J., Liu F. (2011), "Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor", *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), pp.35-43.
- [210]. Wu Y., Lazic P., Hautier G., Persson K., Ceder G. (2013), "First principles high throughput screening of oxynitrides for water-splitting photocatalysts", *Energy & environmental science*, 6(1), pp.157-168.
- [211]. Xie Z., Feng Y., Wang F., Chen D., Zhang Q., Zeng Y., Lv W., Liu G. (2018), "Construction of carbon dots modified MoO₃/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline", *Applied Catalysis B: Environmental*, 229, pp.96-104.
- [212]. Xiong X., Wang Z., Wu F., Li X., Guo H. (2013), "Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis", *Advanced Powder Technology*, 24(1), pp.60-67.
- [213]. Xu Q. C., Wellia D. V., Yan S., Lim T. M., Tan T. T. Y. (2011), "Enhanced photocatalytic activity of C–N-codoped TiO₂ films prepared via an organic-free approach", *Journal of hazardous materials*, 188(1-3), pp.172-180.

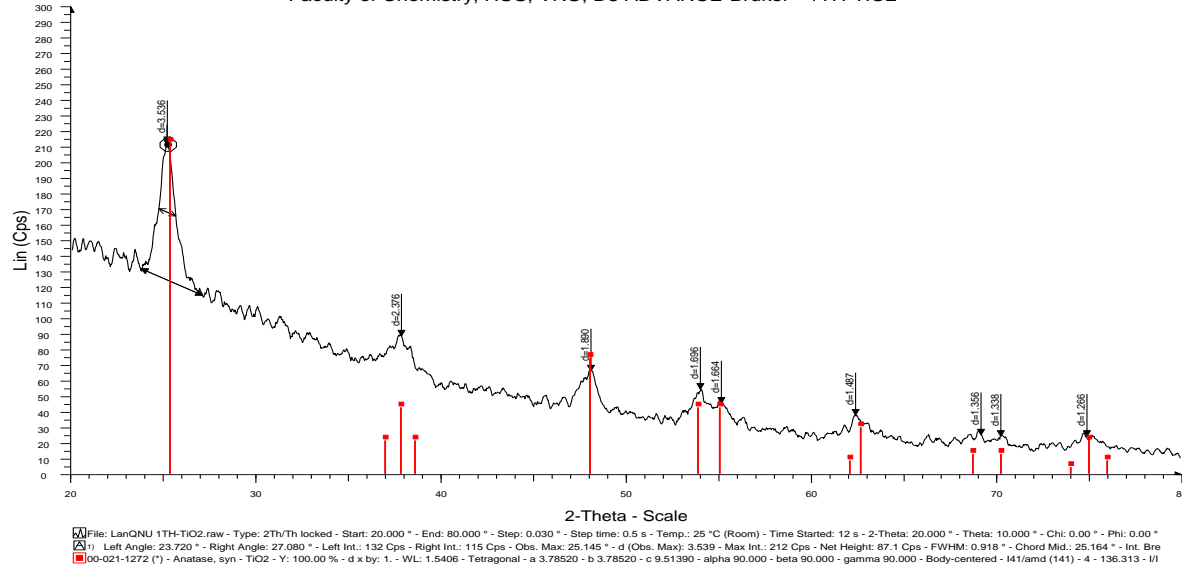
- [214]. Yang G., Yan Z., Xiao T. (2012), "Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO₂ nanocrystal", *Applied Surface Science*, 258(8), pp.4016-4022.
- [215]. Yao N., Wu C., Jia L., Han S., Chi B., Pu J., Jian L. (2012), "Simple synthesis and characterization of mesoporous (N, S)-codoped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity", *Ceramics International*, 38(2), pp.1671-1675.
- [216]. Ye L., Tian L., Peng T., Zan L. (2011), "Synthesis of highly symmetrical BiOI single-crystal nanosheets and their {001} facet-dependent photoactivity", *Journal of Materials Chemistry*, 21, pp.12479-12484.
- [217]. Ye S., Wang R., Wu M. Z., Yuan Y. P. (2015), "A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction", *Appl Surf Sci*, 358, pp.15–27.
- [218]. You-ji L., Wei C. (2011), "Photocatalytic degradation of Rhodamine B using nanocrystalline TiO₂-zeolite surface composite catalysts: effects of photocatalytic condition on degradation efficiency", *Catalysis Science & Technology*, 1(5), pp.802-809.
- [219]. Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M. (2007), "Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders", *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3-4), pp.171-180.
- [220]. Yu J. C., Ho W., Yu J., Yip H., Wong P. K., Zhao J. (2005), "Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania", *Environmental science & technology*, 39(4), pp.1175-1179.
- [221]. Yue X., Yu G., Lu Y., Liu Z., Li Q., Tang J., Liu J. (2018), "Effect of dissolved oxygen on nitrogen removal and the microbial community of the completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process in a submerged aerated biological filter", *Bioresource technology*, 254, pp.67-74.

- [222]. Zhang G., Zhang Y. C., Nadagouda M., Han C., O'Shea K., El-Sheikh S. M., Ismail A. A., Dionysiou D. D. J. A. C. B. E. (2014), "Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO₂ for photocatalytic destruction of microcystin-LR", 144, pp.614-621.
- [223]. Zhang M. , Dai P., Lin X., Hetharua B., Zhang Y., Tian Y. (2020), "Nitrogen loss by anaerobic ammonium oxidation in a mangrove wetland of the Zhangjiang Estuary, China", *Science of the total Environment*, 698, pp.134291.
- [224]. Zhang Y. X., Li G. H., Jin Y. X., Zhang Y., Zhang J., Zhang L. D. (2002), "Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires", *Chemical Physics Letters*, 365(3-4), pp.300-304.
- [225]. Zhao S., Hu N., Chen Z., Zhao B., Liang Y., toxicology (2009), "Bioremediation of reclaimed wastewater used as landscape water by using the denitrifying bacterium *Bacillus cereus*", *Bulletin of environmental contamination*, 83(3), pp.337-340.
- [226]. Zhao Z., Fan J., Wang J., Li R. (2012), "Effect of heating temperature on photocatalytic reduction of CO₂ by N-TiO₂ nanotube catalyst", *Catalysis Communications*, 21, pp.32-37.
- [227]. Zhongyu L., Fang Y., Zhan X., Xu S. (2013), "Facile preparation of squarylium dye sensitized TiO₂ nanoparticles and their enhanced visible-light photocatalytic activity", *Journal of Alloys and Compounds*, 564, pp.138-142.
- [228]. Zhou M., Yu J. (2008), "Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C,N,S-tridoped titanium dioxide powders", *J Hazard Mater*, 152(3), pp.1229–1236.

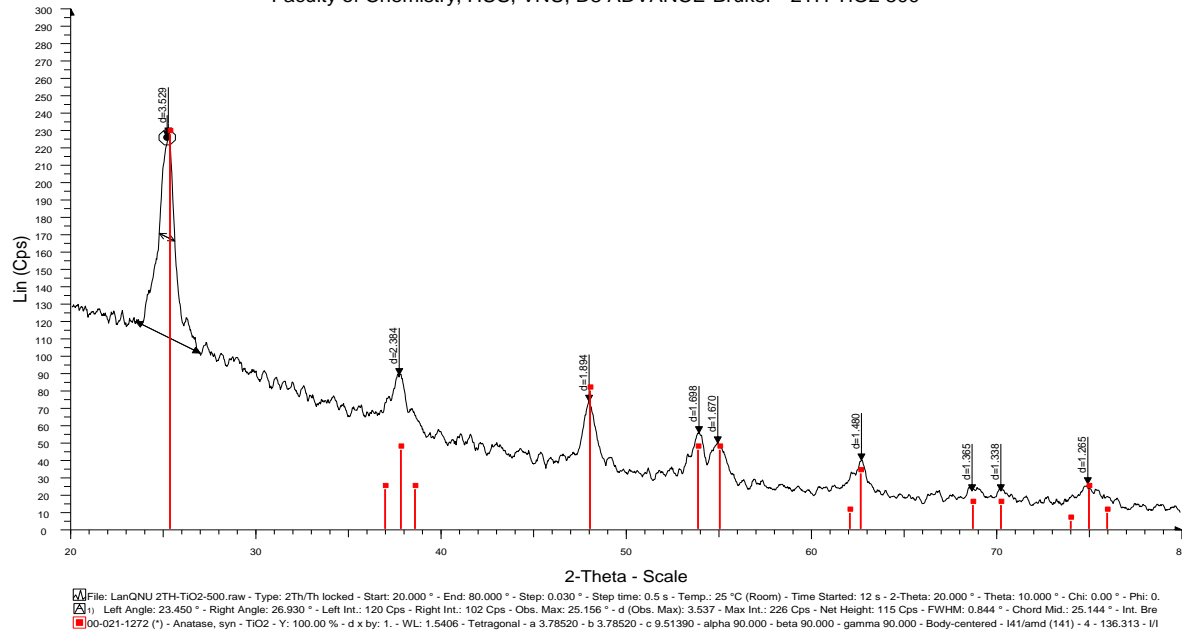
PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Giải đồ XRD các mẫu vật liệu TiO₂ đồng pha tạp C, N, S ở các tỷ lệ tiền chất khác nhau

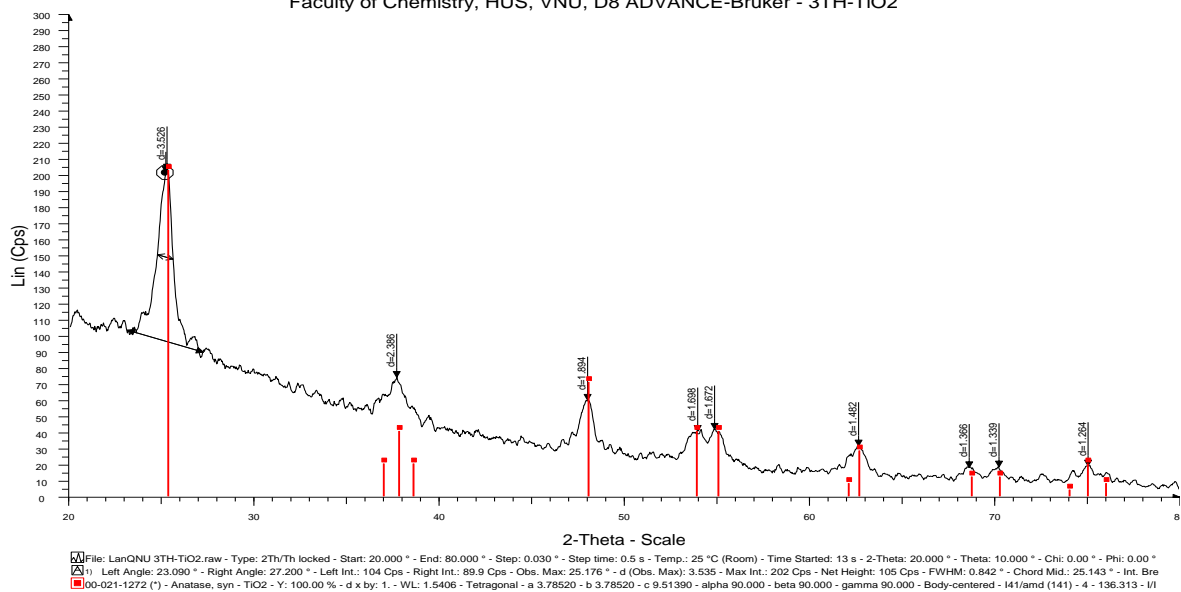
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 1TH-TiO2



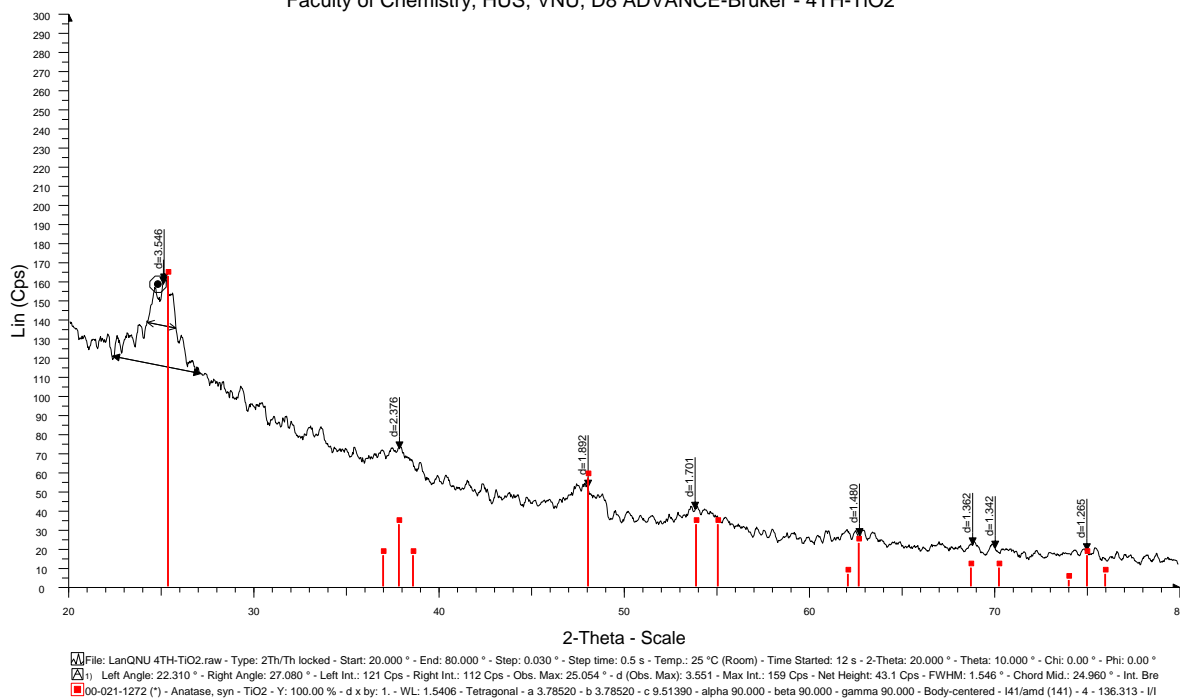
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 2TH-TiO2 500



Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 3TH-TiO2

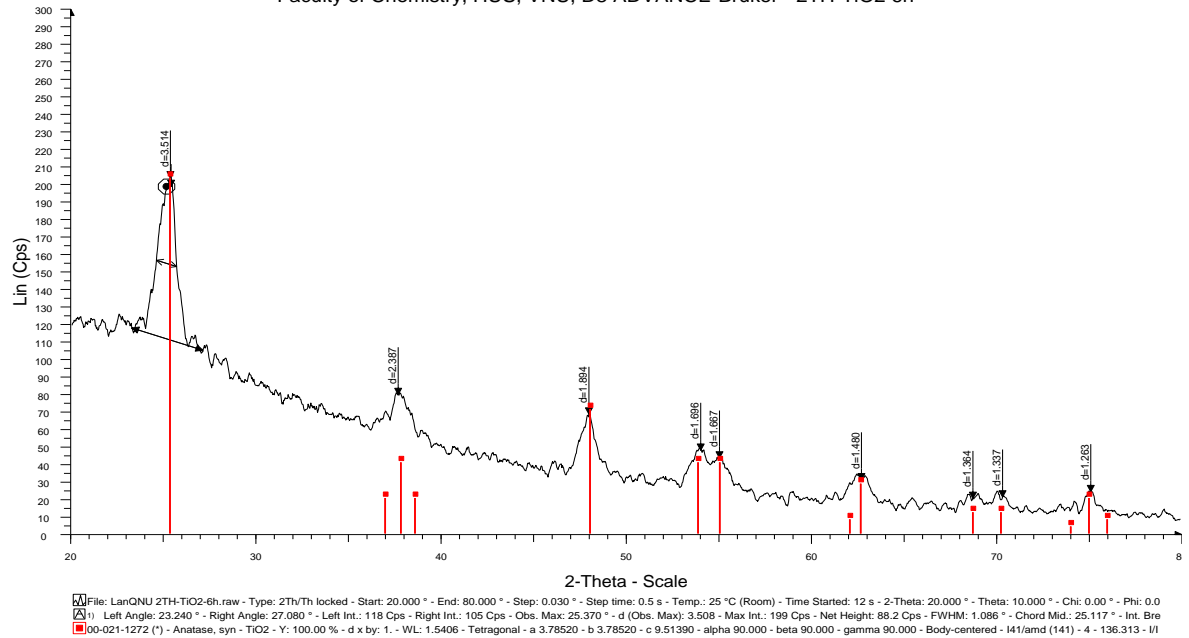


Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 4TH-TiO2

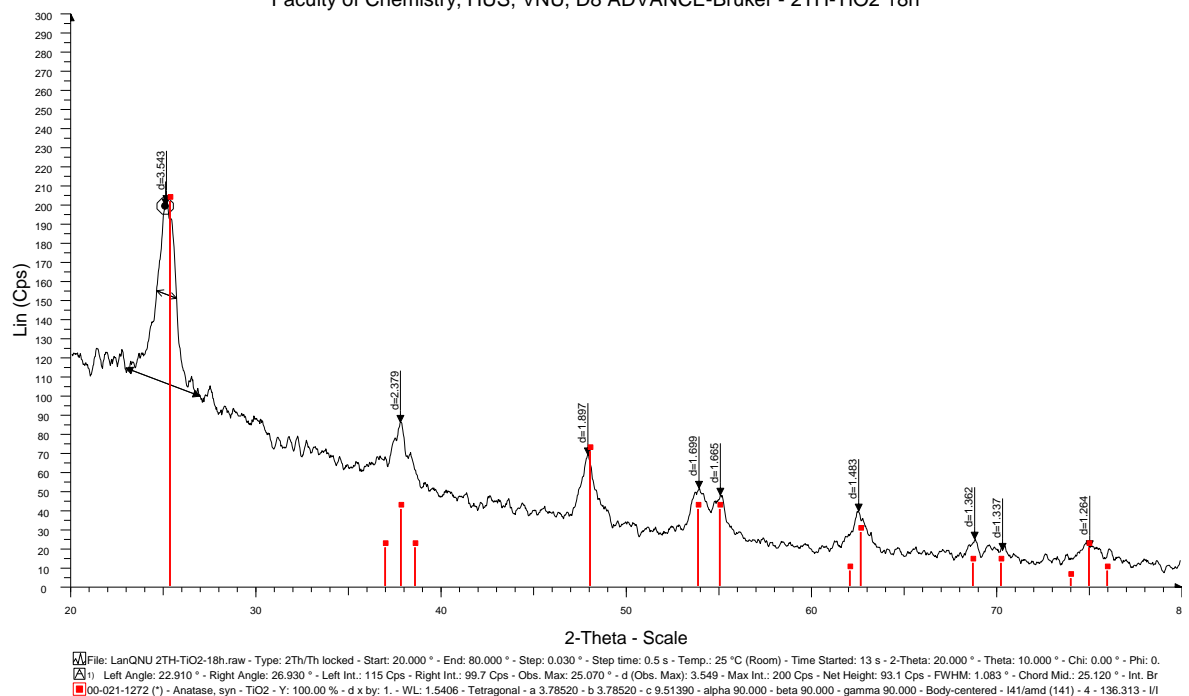


Phụ lục 2: Giải đồ XRD các mẫu vật liệu TiO₂ đồng pha tạp C. N. S ở thời gian thủy nhiệt khác nhau

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 2TH-TiO2 6h

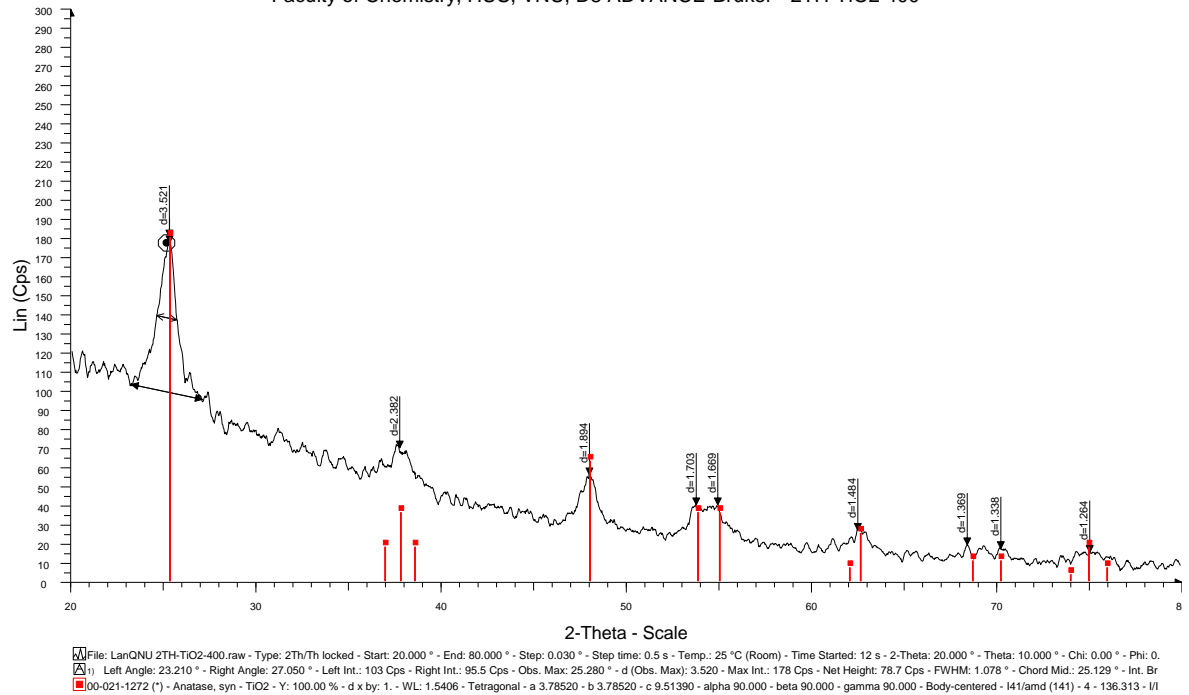


Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 2TH-TiO2 18h

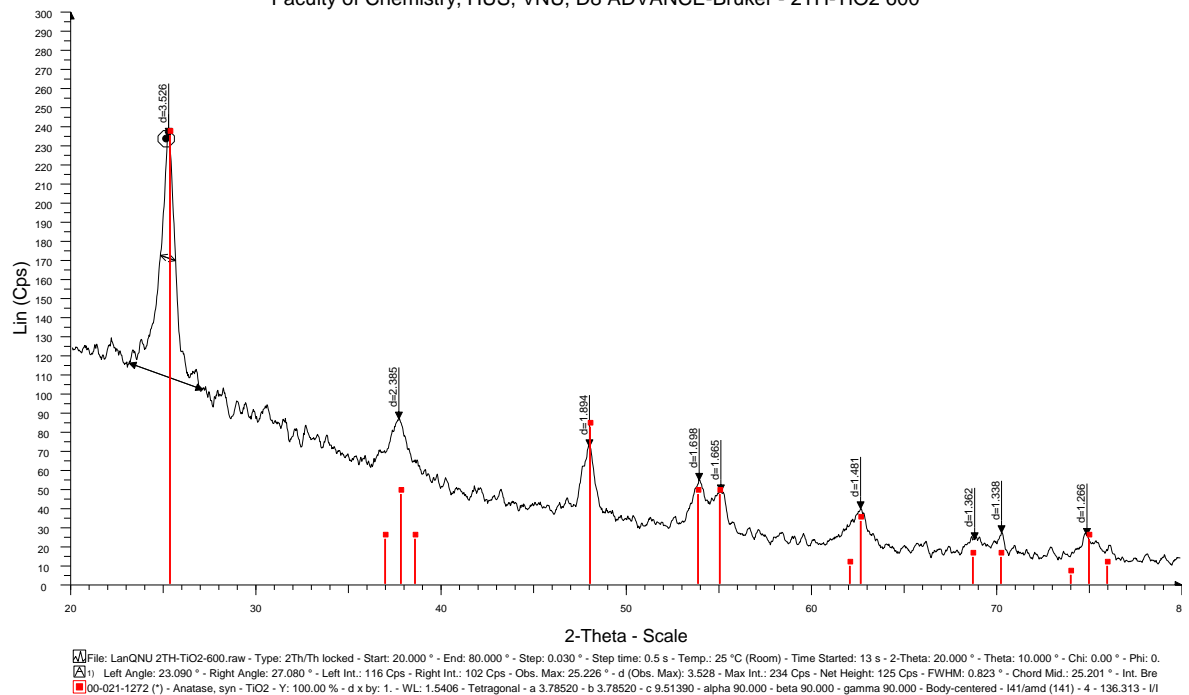


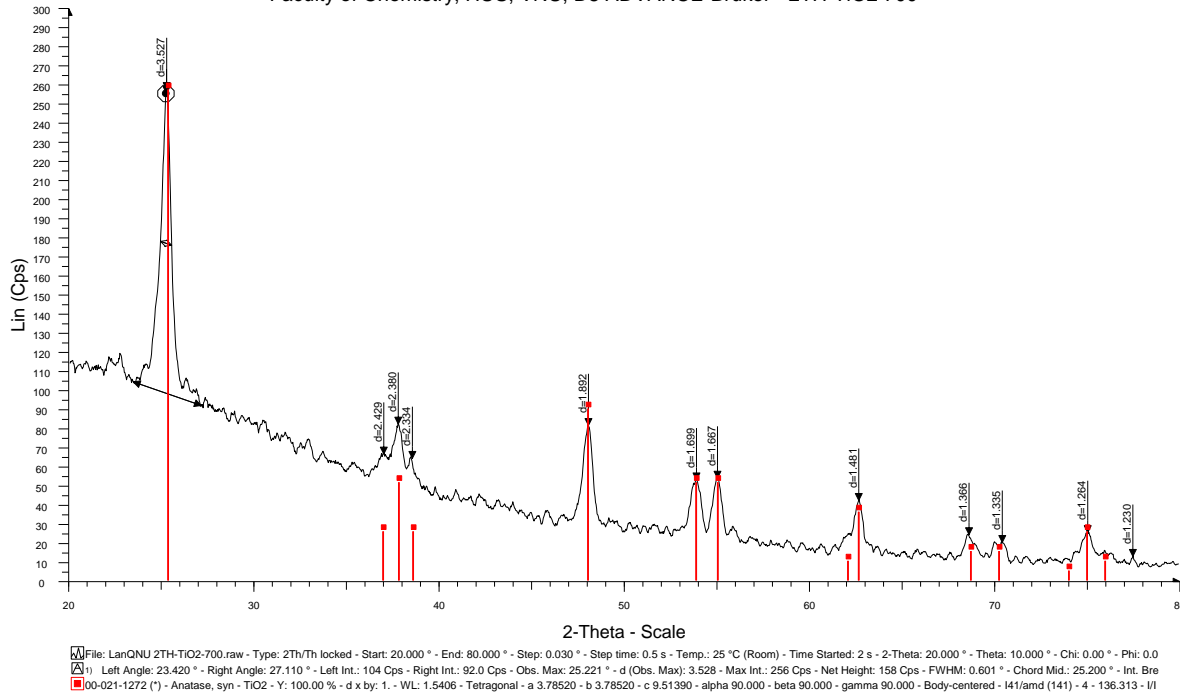
Phụ lục 3: Giải đồ XRD các mẫu vật liệu TiO₂ đồng pha tạp C. N. S ở nhiệt độ nung khác nhau

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 2TH-TiO₂ 400

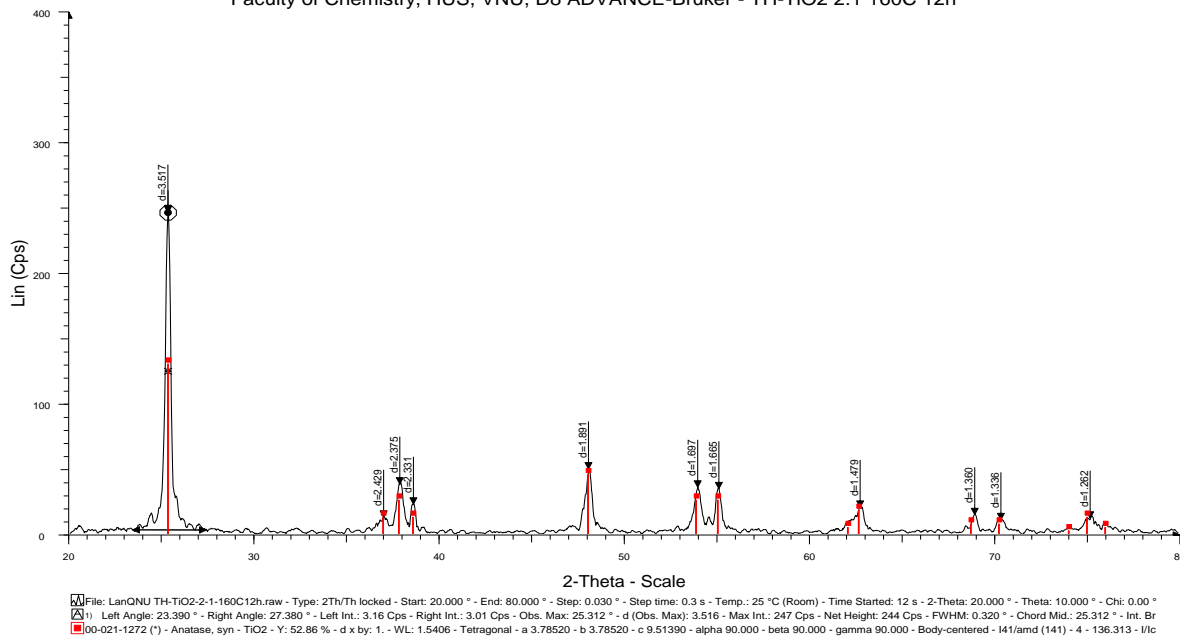


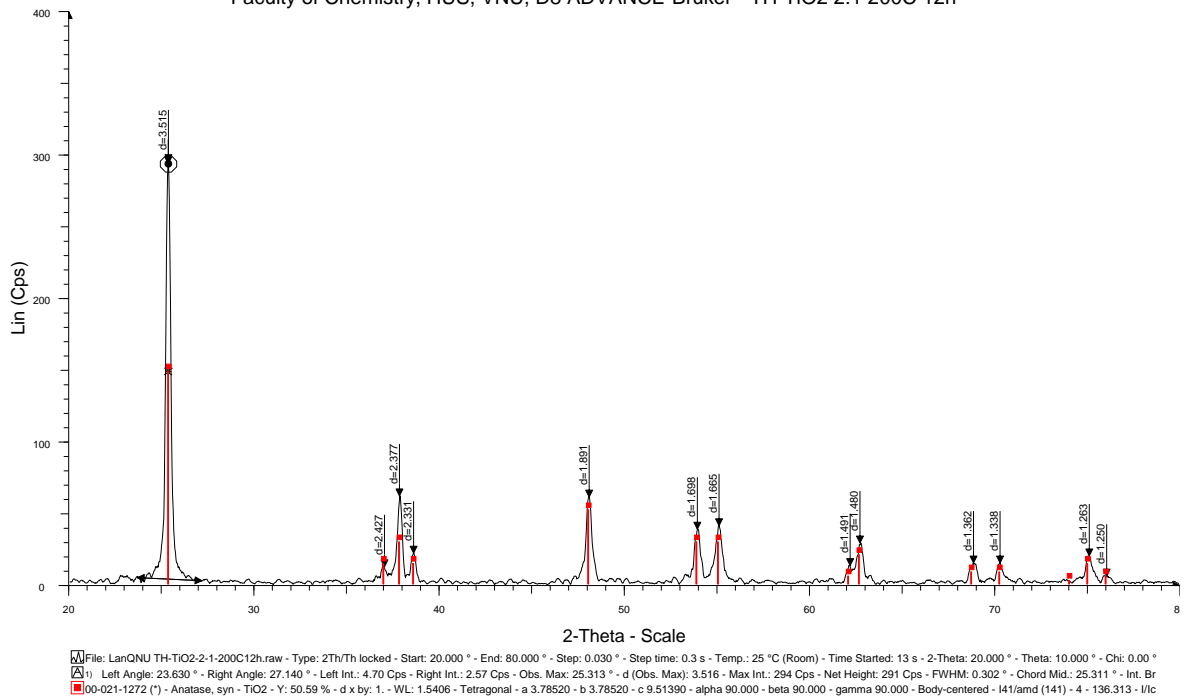
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - 2TH-TiO₂ 600





Phụ lục 4: Giảm đồ XRD các mẫu vật liệu TiO₂ đồng pha tạp C, N, S ở nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

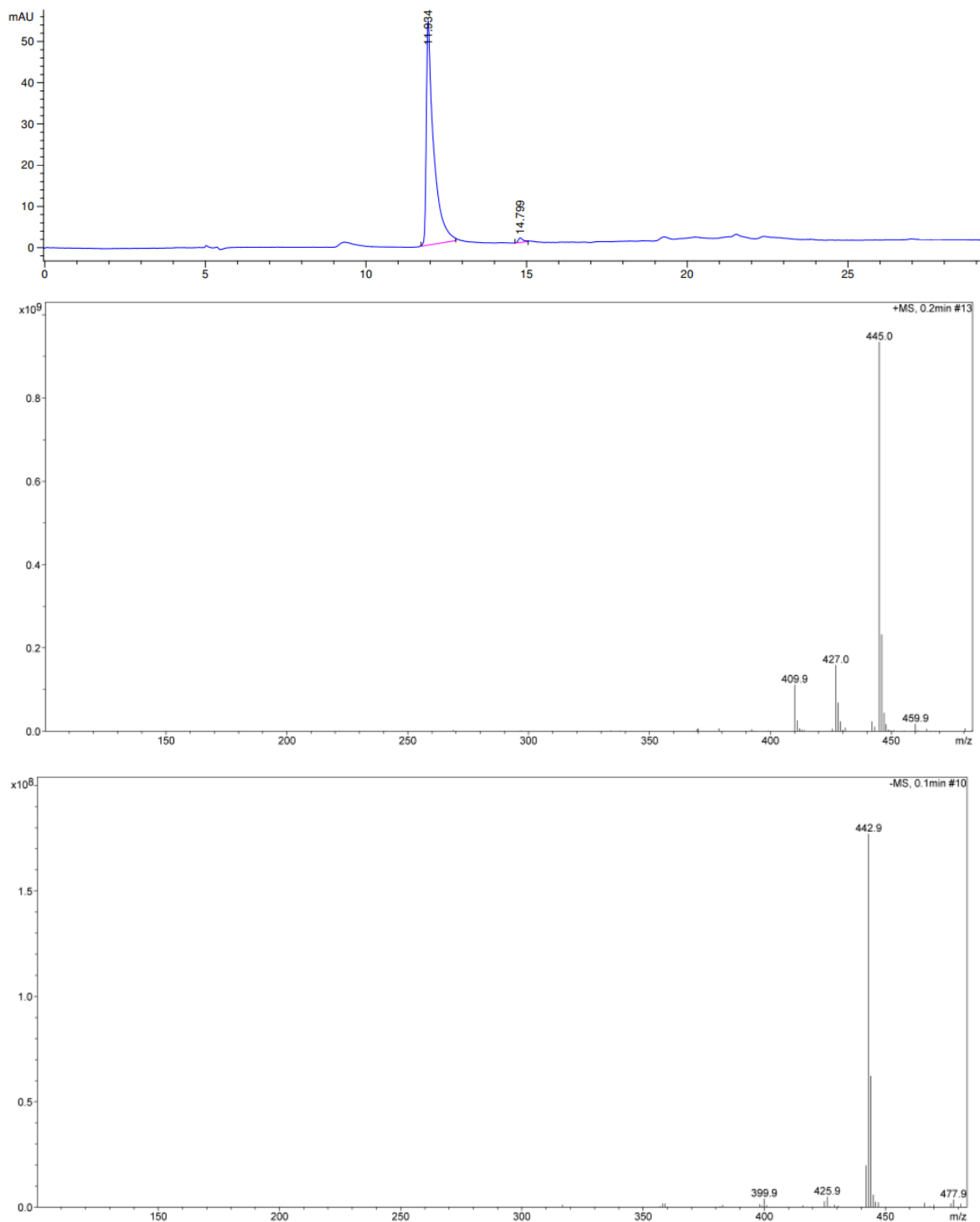




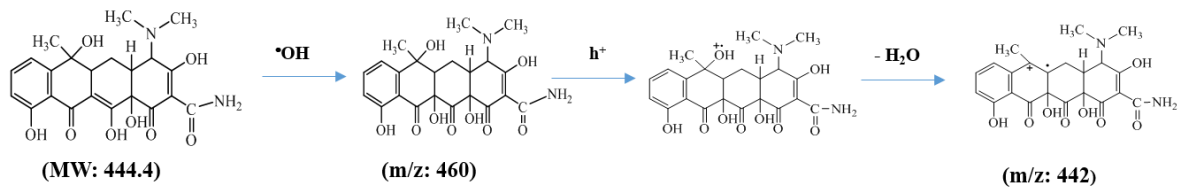
Phụ lục 5: Phân tích sắc ký lỏng-phổ khối (LC-MS)

Phân tích LC-MS của dung dịch tetra cycline (TC) được ghi lại sau 30 phút xử lý xúc tác quang được trình bày trong *Hình 1-3*. Từ dữ liệu thực nghiệm cho thấy sau 30 phút chiếu xạ, dung dịch phản ứng đã bị mất màu đáng kể hoặc đã bị phân hủy. Điều này thể hiện rõ qua việc giảm cường độ cực đại TC và sự xuất hiện của các đỉnh mới được phát hiện ở thời gian lưu thấp hơn tương ứng với các sản phẩm trung gian của TC. Từ phổ cho thấy các chất trung gian có thời gian lưu là 11,9; 16,4 và 30 phút với các giá trị m/z lần lượt là 460; 427; 171,8 và 185,8 ứng với công thức phân tử của chúng là $C_{22}H_{24}O_9N_2$; $C_{22}H_{23}O_7N_2$; $C_{13}H_{16}O$ (sơ đồ S1, S2, S3).

1/ m/z = 460

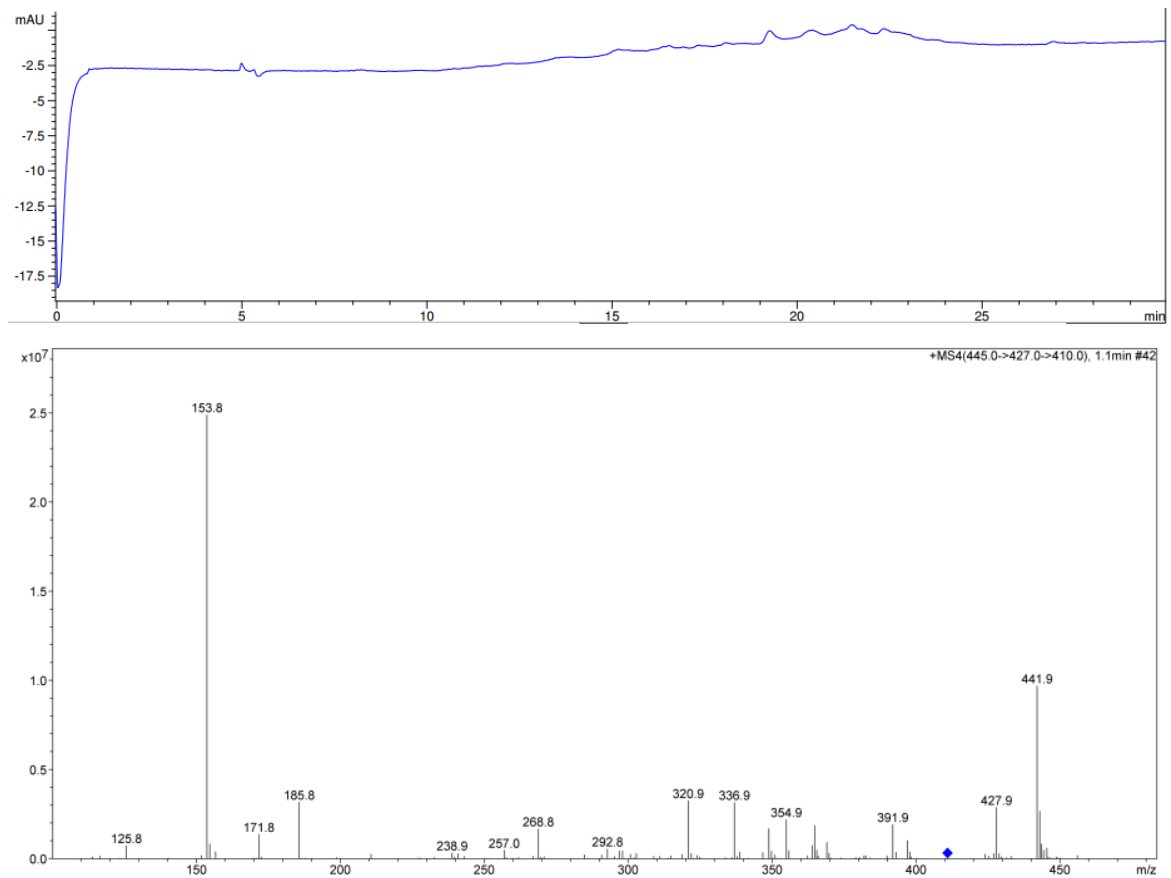


Hình 1. Biểu đồ LC tại thời gian lưu là 11,9 phút (trên) và phổ khối của nó (dưới)
Cơ chế phân mảnh khối phổ được đề xuất cho hợp chất tại thời gian lưu là 11,9 phút
được trình bày trong Sơ đồ 1. Hợp chất này có công thức là $C_{22}H_{24}O_9N_2$.



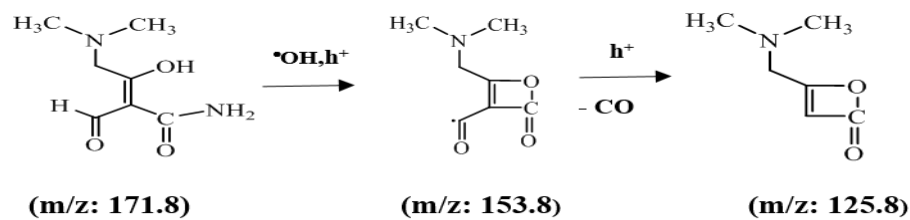
Sơ đồ 1. Cơ chế phân mảnh được đề xuất của hợp chất tại thời gian lưu là 11,9 phút.

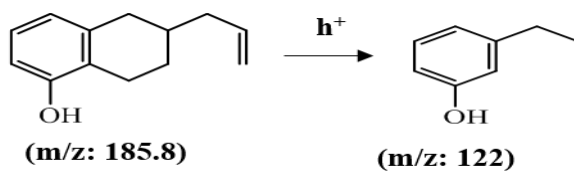
2/ m/z = 171.8; m/z = 185.8



Hình 2. Biểu đồ LC tại thời gian lưu là 30 phút (trên) và phổ khối của nó (dưới)

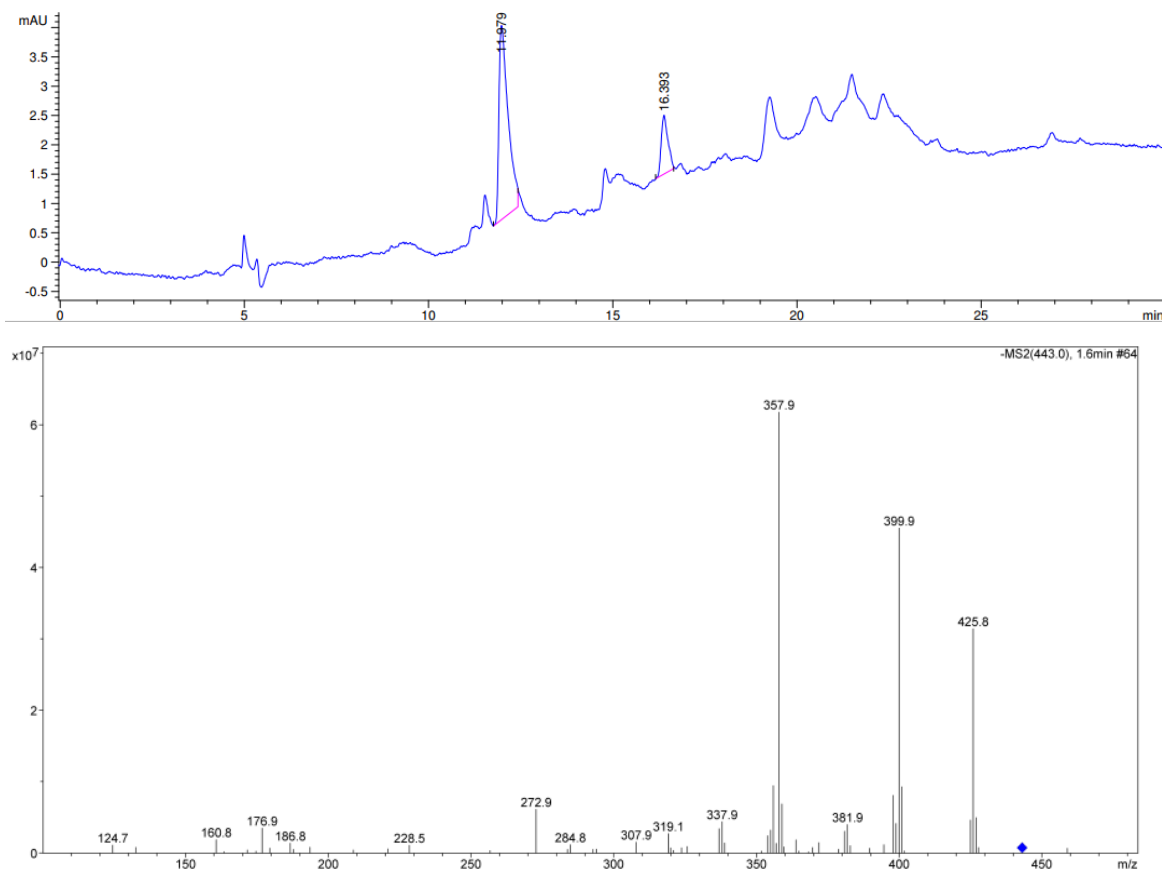
Các cơ chế phân mảnh khối phổ được đề xuất cho hợp chất tại thời gian lưu là 30 phút được thể hiện trong sơ đồ 2. Các công thức có thể $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$; $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$.

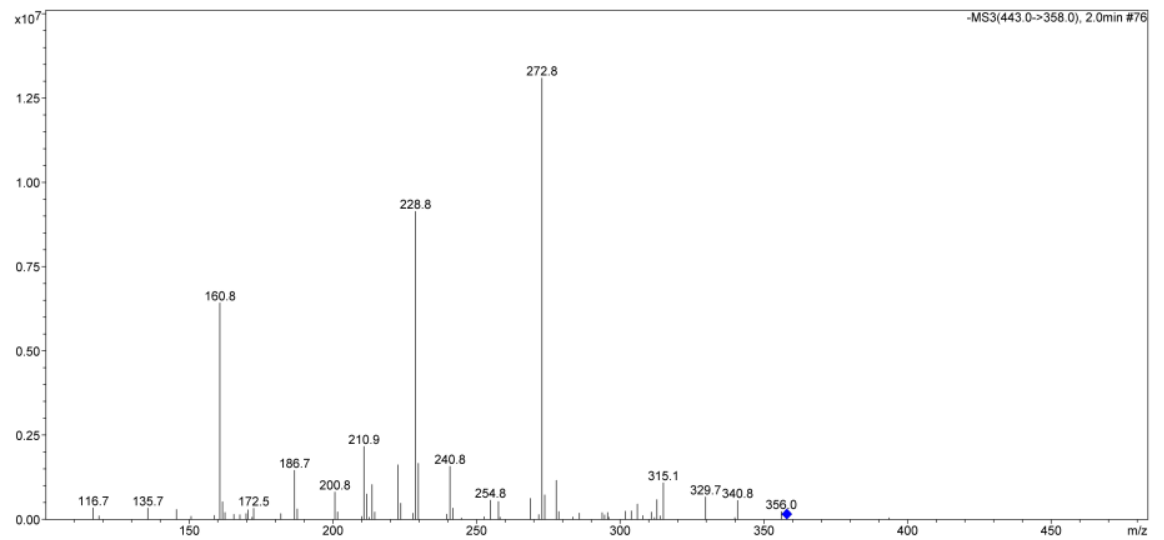
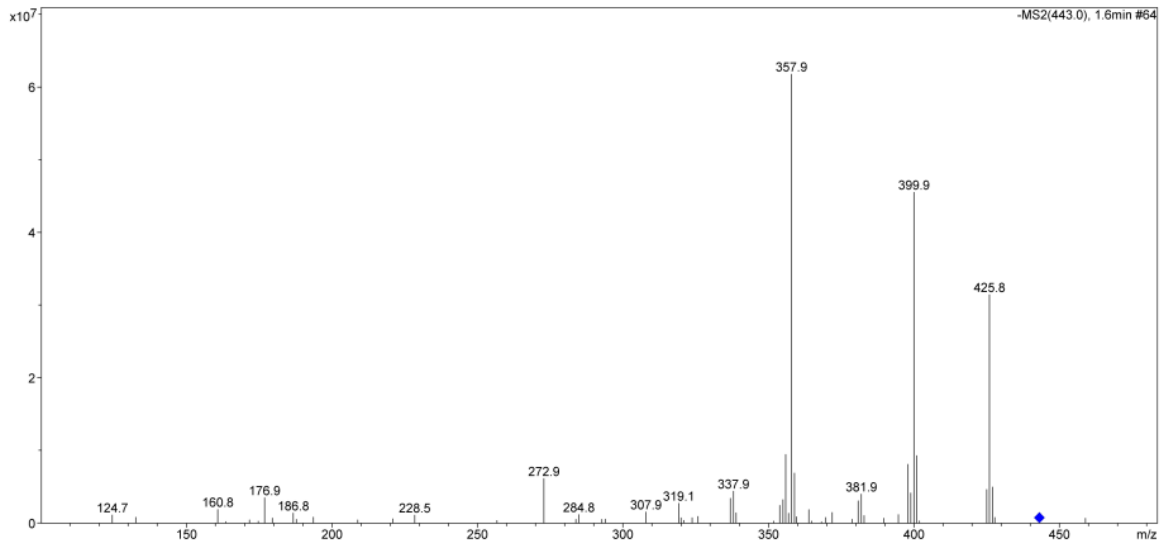




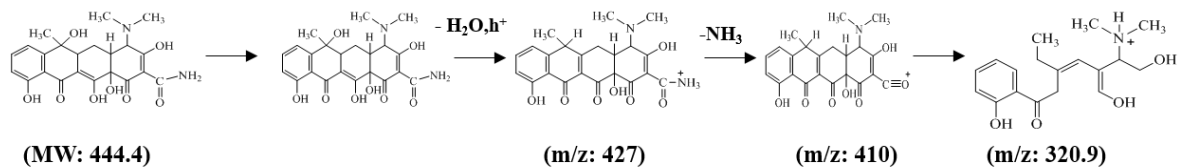
Sơ đồ 2. Cơ chế phân mảnh được đề xuất của hợp chất tại thời gian lưu là 30 phút.

3/ m/z = 427





Hình 3. Biểu đồ LC tại thời gian lưu là 16,4 phút (trên) và phổ khối của nó (dưới) Các cơ chế phân mảnh khối phổ được đề xuất cho hợp chất tại thời gian lưu là 16,4 phút được thể hiện trong sơ đồ S3. Các công thức có thể $C_{22}H_{23}O_7N_2$.



Sơ đồ 3. Cơ chế phân mảnh được đề xuất của hợp chất tại thời gian lưu là 16,4 phút.