

**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 : 9440119

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

BÌNH ĐỊNH, 2020

Công trình được hoàn thành tại Trường Đại học Quy Nhơn

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS. Nguyễn Phi Hùng

2. TS. Lê Thị Thanh Thúy

Phản biện 1: GS.TS. TRẦN THÁI HÒA

Phản biện 2: GS.TS. DƯƠNG TUẤN QUANG

Phản biện 3: PGS.TS. LÊ TỰ HẢI

Luận án sẽ được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án cấp Trường họp tại Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Thành phố Quy Nhơn, Tỉnh Bình Định.

Vào hồi, ngày..... tháng năm 2020.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Trường Đại học Quy Nhơn

- Thư viện Quốc Gia Việt Nam: số 31 Tràng Thi, Hoàn Kiếm, Hà Nội.

I. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết 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. 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. 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. 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**”.

1. Nhiệm vụ của luận án

- Điều chế vật liệu TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sulfate và biến tính bề mặt TiO_2 bằng 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.

2. Phạm vi đối tượng

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; 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 quang xúc tác trên vật liệu TiO_2 biến tính kết hợp với phương pháp xử lý sinh học.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

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

Ý nghĩa thực tiễn: Góp phần vào chế biến sâu khoáng sản Ilmenite, làm tăng giá trị khai thác tài nguyên thiên nhiên. Vật liệu TiO_2 điều chế được áp dụng xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác kết hợp phương pháp sinh học.

Các kết quả của luận án cho thấy nghiên cứu có khả năng được mở rộng để ứng dụng trong việc xử lý nước ô nhiễm và dung dịch màu trong nước; làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa một số hợp chất hữu cơ.

4. 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 nano điều chế từ nguồn khoáng tự nhiên Ilmenite Bình Định bằng phương pháp sunfate kết hợp với phương pháp thủy nhiệt, khai thác tính năng pha tạp đồng thời ba nguyên tố phi kim trong 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.
- 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.

5. Bố cục luận án

Luận án gồm 135 trang, gồm Mở đầu: 3 trang; Chương 1: Tổng quan lý thuyết: 36 trang; Chương 2: Nội dung và phương pháp nghiên cứu: 23 trang; Chương 3: Kết quả nghiên cứu và thảo luận: 44 trang; Kết luận và kiến nghị: 2 trang; Công trình đã công bố liên quan đến đề tài: 1 trang; Tài liệu tham khảo: 26 trang gồm 228 tài liệu tham khảo trong và ngoài nước.

II. NỘI DUNG LUẬN ÁN

Chương 1. Tổng quan tài liệu

Tìm hiểu, thu thập các thông tin khoa học liên quan đến vật liệu nano TiO_2 về phương pháp tổng hợp và các ứng dụng. Trên cơ sở đó đưa ra phương pháp tổng hợp vật liệu cũng như hóa chất thích hợp cho đề tài. Tìm ra những điểm mới chưa được đề cập trong các tài liệu tham khảo để thực hiện đề tài.

Phần tổng quan cho thấy vật liệu nano TiO_2 biến tính được nghiên cứu nhiều. Đặc biệt, TiO_2 biến tính bởi các kim loại, phi kim hay tạo

hợp chất composite. Trong đó, TiO_2 điều chế từ quặng Ilmenite đồng pha tạp C, N, S có khả năng hấp phụ, xúc tác quang hóa hay làm chất xúc tác oxy hóa hợp chất hữu cơ vẫn còn hạn chế. Do đó luận án cũng hướng đến nghiên cứu các ứng dụng của vật liệu này trong các lĩnh vực hấp phụ và xúc tác.

Chương 2. Nội dung và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nội dung nghiên cứu

- Điều chế vật liệu nano TiO_2 từ quặng Ilmenite bằng phương pháp sulfate;

- Nghiên cứu biến tính vật liệu TiO_2 bởi các phi kim C, N, S và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng thông qua việc phân hủy kháng sinh tetracycline.

- Ứng dụng vật liệu TiO_2 biến tính xử lý một số chỉ tiêu pH, COD, BOD_5 , TSS và kháng sinh có trong nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học kết hợp với phương pháp quang xúc tác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Luận án đã sử dụng các phương pháp đặc trưng cấu trúc bao gồm: phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để nghiên cứu cấu trúc mạng tinh thể; phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) để xác định sự có mặt của các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt vật liệu; phương pháp quang điện tử tia X (XPS) để xác định trạng thái hóa học và trạng thái điện tử của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu; phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX) để xác định thành phần nguyên tố; hấp phụ-khử hấp phụ N_2 (BET) để xác định bề mặt riêng; phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) để xác định hình thái và kích thước của các hạt vật liệu; Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS) để xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu; Phương pháp phổ quang phát quang (PL – Photoluminescence) xác định khả năng tái kết hợp của electron và lỗ trống quang sinh.

Sử dụng phương pháp phân tích bao gồm: Phương pháp sắc ký lỏng kết hợp phổ khối lượng (HPLC-MS) để xác định các hợp chất trung gian sau khi phân hủy chất kháng sinh.

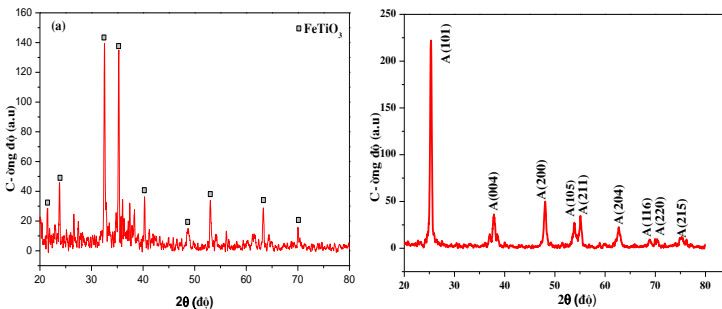
2.3. Thực nghiệm

- Điều chế vật liệu TiO_2 và tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính C, N, S.
- Xúc tác quang phân hủy kháng sinh tetracycline trên TiO_2 biến tính C, N, S.
- Xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học kết hợp phương pháp quang xúc tác.

Chương 3. Kết quả thảo luận

3.1. Vật liệu TiO_2 điều chế từ quặng Ilmenite

3.1.1. Đặc trưng vật liệu TiO_2

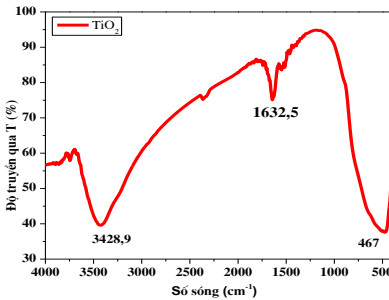


Hình 3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X: (a) quặng Ilmenite và (b) vật liệu TiO_2

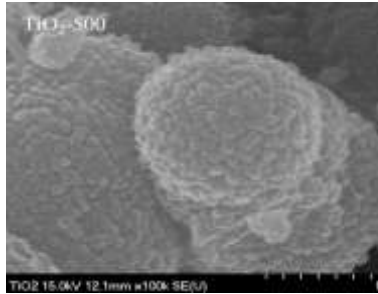
Từ giảm đồ XRD ở *Hình 3.1* cho thấy thành phần chính của quặng Ilmenite (a) là FeTiO_3 (PDF NO. 29-0733) [204] và cấu trúc tinh thể của TiO_2 (b) ở dạng pha anatase với các pic nhiễu xạ đặc trưng tại góc $2\theta = 25,25^\circ; 37,88^\circ; 48,45^\circ; 53,9^\circ; 55,0^\circ; 62,6^\circ$ (theo thẻ chuẩn JCPDS 21-1272). Kích thước tinh thể trung bình của TiO_2 được tính theo phương trình Debye-Scherrer là 14,39 nm.

Từ phổ IR trên *Hình 3.2* cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các số sóng 3428,9; 1632,5; 467 cm^{-1} . Trong đó, các đỉnh nhiễu xạ tại 3429,8 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. Đỉnh cực đại giữa 400 - 500 cm^{-1} được cho là dao động hóa trị của liên kết Ti-O của TiO_2 .



Hình 3.2. Phổ IR của vật liệu TiO_2

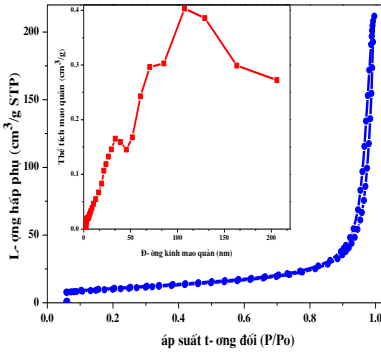


Hình 3.3. Ảnh SEM của vật liệu TiO_2

Kết quả ảnh SEM *Hình 3.3* cho thấy các hạt TiO_2 thu được có dạng hình cầu, các hạt tương đối đồng đều.

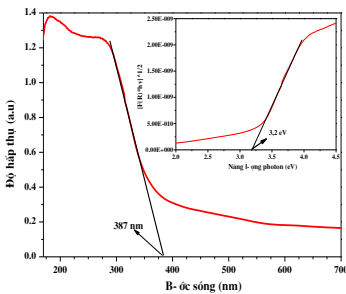
Kết quả trên *Hình 3.4* cho thấy đường cong đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ của mẫu vật liệu TiO_2 thuộc loại IV với vòng trễ kiểu H1 đều đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình. Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu TiO_2 dốc mạnh ở vùng áp suất tương đối $P/P_0 = 0,9 - 1,0$ đặc trưng cho mao quản lớn và có vòng trễ nhỏ do hiện tượng ngưng tụ mao quản. Điều này cho thấy các hạt TiO_2 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. Đường phân bố kích thước mao quản kéo dài trên 50 nm ứng với mao quản lớn nhưng không đồng đều.

Từ phổ EDX ở *Hình 3.5* chỉ ra rằng vật liệu TiO_2 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 TiO_2 thu được có độ tinh khiết cao, thành phần cơ bản là TiO_2 .

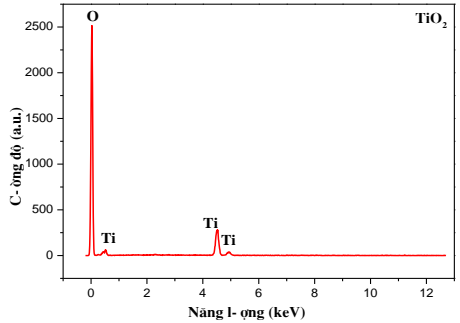


Hình 3.4. Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở 77K và đường cong phân bố đường kính mao quản theo BJH của vật liệu TiO_2

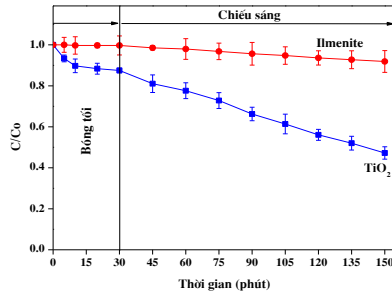
Tính chất quang và giá trị năng lượng vùng cấm của TiO_2 được xác định bằng phương pháp UV-Vis-DRS, kết quả được thể hiện trên **Hình 3.6**. Bằng cách ngoại suy đường cong trên **Hình 3.6** xác định được độ rộng vùng cấm của TiO_2 pha anatase là 3,2 eV. Sự hấp thụ ánh sáng từ bước sóng 187 nm và kết thúc ở bước sóng 387 nm trong vùng tử ngoại.



Hình 3.6. Phổ UV-Vis – DRS của vật liệu TiO_2



Hình 3.5. Phổ EDX của vật liệu TiO_2



Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị C/Co vào thời gian (phút) của khoáng vật Ilmenite và TiO_2

3.1.2. Hoạt tính quang xúc tác của khoáng vật Ilmenite và vật liệu TiO_2

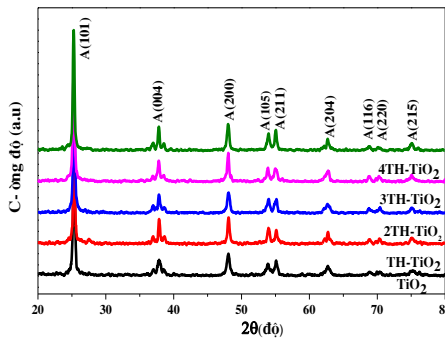
Hình 3.7 trình bày động học của sự phân hủy kháng sinh TC đối với Ilmenite thô và TiO_2 . Kết quả trên *Hình 3.7* cho thấy, Ilmenite thô không thể hiện hoạt tính quang xúc tác để oxy hóa TC, điều này là do tính chất trơ về mặt hóa học của khoáng vật Ilmenite. Đối với TiO_2 , cân bằng hấp phụ/giải hấp 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%.

3.2. VẬT LIỆU TiO_2 BIẾN TÍNH

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

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

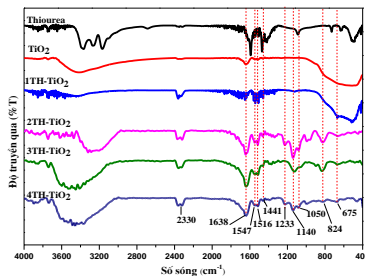
Từ giản đồ XRD ở *Hình 3.8* cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu sau khi pha tạp xTH- TiO_2 tương tự như vật liệu TiO_2 , nhưng cường độ có sự thay đổi. Kết quả cho thấy các vật liệu TiO_2 và xTH- TiO_2 có chứa các đỉnh phổ $2\theta = 25,3^\circ; 37,8^\circ; 48,1^\circ; 53,9^\circ; 55,0^\circ; 62,6^\circ; 68,8^\circ; 70,3^\circ; 75,1^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) của pha anatase. Qua kết quả trên, có thể kết luận rằng việc pha tạp thiourea 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 ($x = 1, 2, 3, 4$)

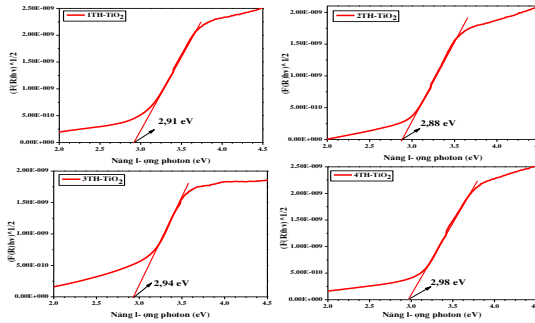
Phổ IR các mẫu thiourea, TiO_2 và $x\text{TH-TiO}_2$ trong khoảng 400 - 4000 cm^{-1} được thể hiện trong *Hình 3.9*. Pic tù hấp thụ khoảng 3400 cm^{-1} và pic ở 1638 cm^{-1} là tín hiệu lần lượt đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của liên kết O-H của phân tử nước hấp phụ trên bề mặt và của nhóm hydroxyl trên bề mặt vật liệu.

Pic tại số sóng 2330 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=O của phân tử CO_2 hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Dải hấp thụ trong khoảng 1516-1567 cm^{-1} tương ứng với phối tử nitrate []. Theo A.Brindha và cộng sự pic có số sóng tại 1441 cm^{-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. Theo Cheng và cộng sự 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 tạo cường sự phân hủy quang xúc tác của dung dịch TC.



Hình 3.9. Phổ IR của thiourea, TiO_2 và $x\text{TH-TiO}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$)

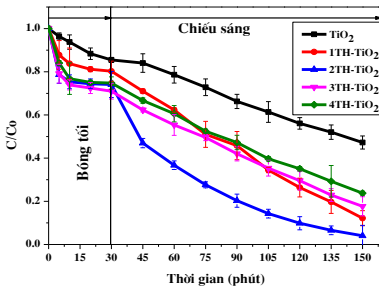
Năng lượng vùng cấm của các mẫu $x\text{TH-TiO}_2$ được xác định theo hàm Kubelka–Munk (*Hình 3.11*) đều thấp hơn so với vật liệu TiO_2 , trong đó vật liệu 2TH- TiO_2 có năng lượng vùng cấm thấp nhất là 2,88 eV.



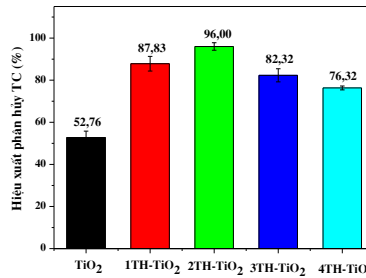
Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk vào năng lượng photon nhằm ước tính E_g của các mẫu vật liệu $x\text{TH-TiO}_2$

3.2.1.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Khả năng phân hủy TC của các vật liệu $x\text{TH-TiO}_2$ được trình bày trên *Hình 3.12* và *Hình 3.13*. Kết quả cho thấy khi tăng tỷ lệ mol thì hoạt tính xúc tác tăng nhưng không đồng biến. Tỷ lệ 2TH-TiO₂ được xem là tỷ lệ pha tạp thích hợp để tạo ra vật liệu có hoạt tính xúc tác quang cao.



Hình 3.12. Đồ thị sự phụ thuộc giá trị C/C_0 vào thời gian chiếu sáng của các mẫu $x\text{TH-TiO}_2$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$)

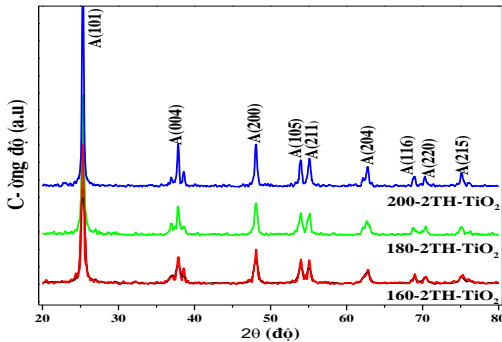


Hình 3.13. Ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp đến hiệu suất phân hủy TC

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 khác nhau

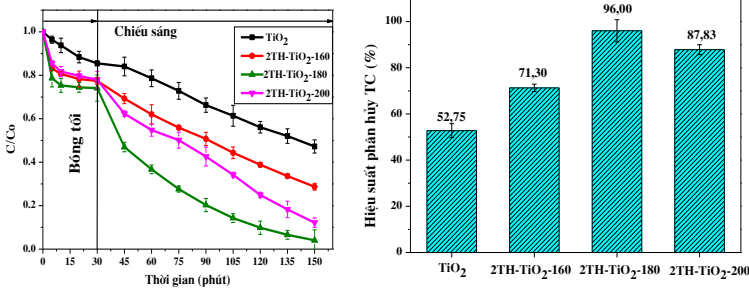
Kết quả từ *Hình 3.14* cho thấy các mẫu vật liệu 2TH-TiO₂-T ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau đều có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng là $2\theta = 25,3^\circ; 37,8^\circ; 48,1^\circ; 53,9^\circ; 55,0^\circ; 62,6^\circ; 68,8^\circ; 70,3^\circ; 75,1^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) của pha anatase. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, cường độ các đỉnh nhiễu xạ tăng, độ rộng của các chân nhiễu xạ hẹp hơn, kích thước tinh thể tăng, vật liệu có độ kết tinh cao.



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

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

Nhiệt độ thủy nhiệt có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu (*Hình 3.15*). Ban đầu, khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tăng, tăng từ 71,30% lên 96,00%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục nâng nhiệt độ lên cao thì hoạt tính xúc tác của vật liệu giảm, hoạt tính xúc tác của vật liệu 2TH-TiO₂ chỉ đạt 87,83%. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu pha tạp cao hơn so với TiO₂.

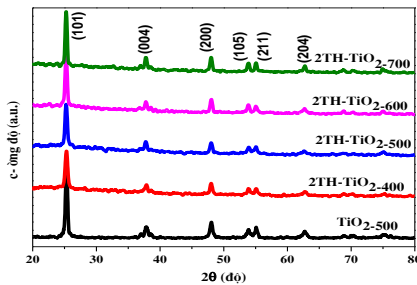


Hình 3.15. (a) Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giá trị C/C_0 vào thời gian chiếu sáng của vật liệu $2TH-TiO_2-T$; (b) ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hiệu suất phân hủy TC

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

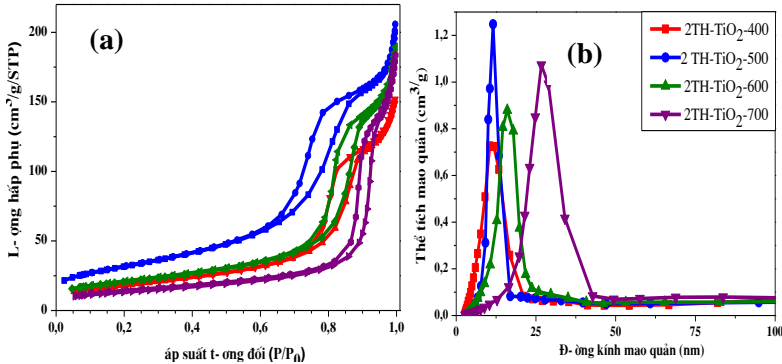
3.2.3.1. Đặc trưng vật liệu $2TH-TiO_2$ ở nhiệt độ nung khác nhau

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 nhiều 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.



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

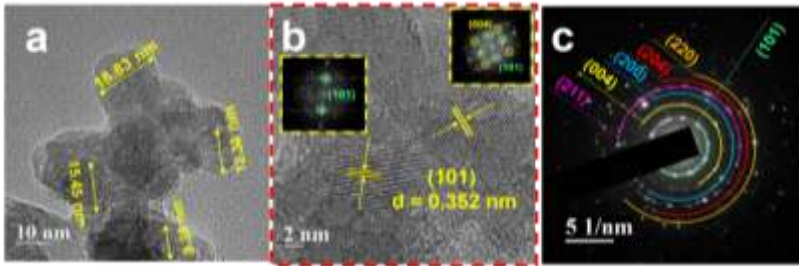
Diện tích bề mặt riêng và tính chất xốp của các mẫu vật liệu được xác định theo phương pháp BET, kết quả được trình bày ở *Hình 3.17*. Diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu theo nhiệt độ nung từ 400 - 700 °C lần lượt là 73,47; 92,25; 65,20; 47,35 m²/g.



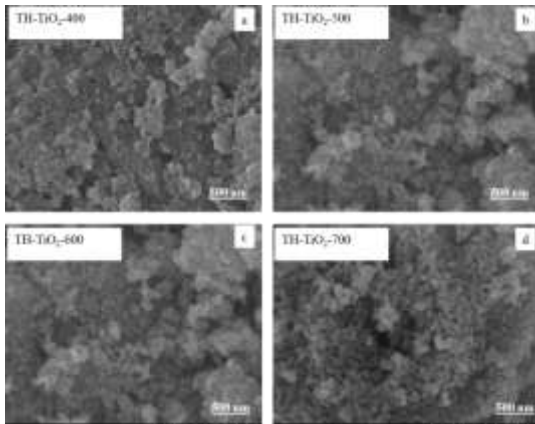
Hình 3.17. Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ N₂ ở 77K (a) và đường phân bố đường kính mao quản theo BJH (b) của vật liệu 2TH-TiO₂-a

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*.

Cấu trúc của các hạt TiO₂ biến tính được xác định bằng HRTEM (*Hình 3.18a*), kích thước của hạt TiO₂ nằm trong khoảng 9 đến 20 nm. Các vân mạng tinh thể tương ứng với mặt tinh thể (101) *Hình 3.18b* 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 (SAED) (*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.



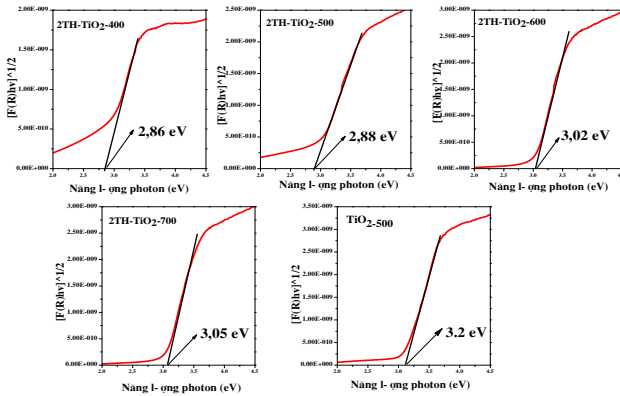
Hình 3.18. Ảnh HRTEM (a,b) và (c) là ảnh nhiễu xạ điện tử vùng lựa chọn (SAED) của mẫu vật liệu 2TH-TiO₂-500



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

Kết quả SEM cho thấy, các vật liệu thu được có hình thái cấu trúc 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-TiO₂-a tăng.

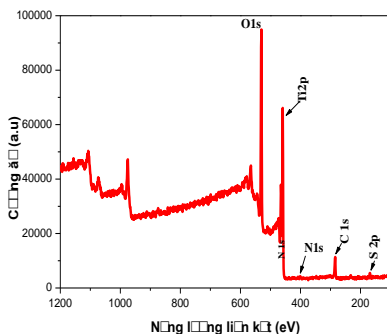
Năng lượng vùng cấm của các mẫu được tính toán dựa vào phương trình Kubelka-Munk được thể hiện ở Hình 3.21.



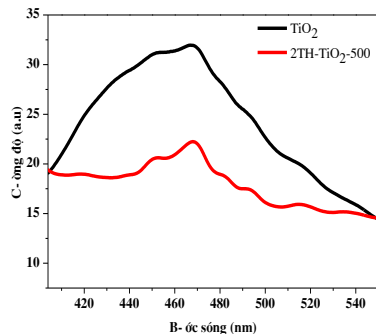
Hình 3.21. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk vào năng lượng photon nhằm ước tính E_g của các mẫu vật liệu TiO_2 -500 và 2TH- TiO_2 -a

Phổ XPS xác định trạng thái oxy hóa của các nguyên tố pha tạp C, N, S của mẫu 2TH- TiO_2 -500 được trình bày ở Hình 3.22.

Kết quả phổ XPS ở Hình 3.22 cho thấy sự có mặt của các pic $\text{Ti}2p$ tại 459,36 eV; $\text{C}1s$ tại 284,70 eV; $\text{O}1s$ tại 531,00 eV; $\text{N}1s$ tại 400,30 eV và $\text{S}2p$ tại 168,01 eV. Điều này cho thấy có đã có sự pha tạp các nguyên tố C, N, S vào mạng tinh thể TiO_2 .



Hình 3.22. Phổ XPS của 2TH- TiO_2 -500

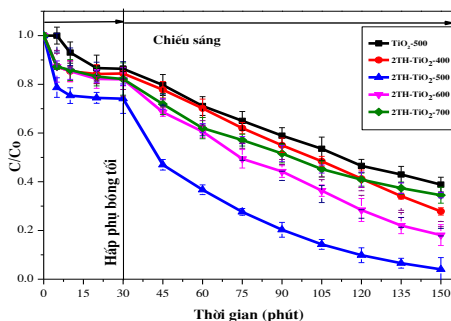


Hình 3.23. Phổ PL của các mẫu vật liệu TiO_2 và 2TH- TiO_2 -500

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.

3.2.3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu 2TH-TiO_2-a theo nhiệt độ nung.

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác trên phân hủy tetracycline của các vật liệu 2TH-TiO_2-a và TiO_2 được chỉ ra ở *Hình 3.24*. Nồng độ tetracycline giảm nhanh đối với mẫu 2TH-TiO_2-500 dưới ánh sáng khả kiến. Như vậy, hoạt tính quang xúc tác của mẫu 2TH-TiO_2-500 tốt hơn so với các mẫu 2TH-TiO_2-400 , 2TH-TiO_2-600 và 2TH-TiO_2-700 trong quá trình phân hủy dung dịch tetracycline dưới bức xạ của ánh sáng khả kiến.

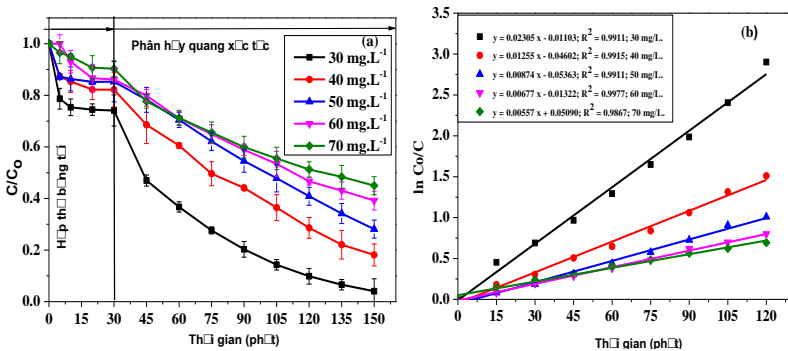


Hình 3.24. Sự thay đổi C/C_0 theo thời gian (phút) của các mẫu vật liệu TiO_2 , 2TH-TiO_2-a ,

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

Kết quả trình bày trên Hình 3.25a cho thấy, khi tăng nồng độ đầu của tetracycline từ 30 mg/L 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 mg/L, 50 mg/L 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 là 30 mg/L.

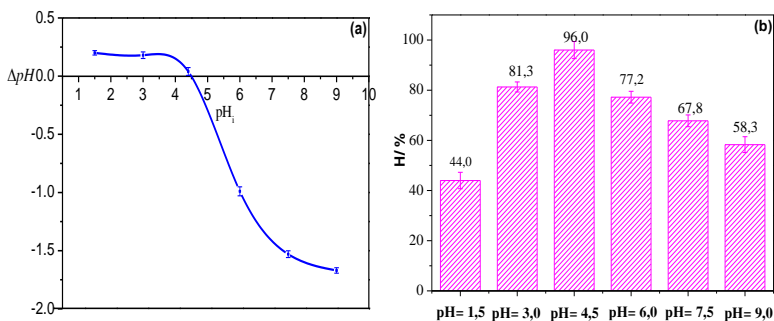


Hình 3.25. (a) Sự thay đổi C/C_0 theo thời gian ở các nồng độ TC khác nhau (ĐKTN: $C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W); (b) Động học của phản ứng phân hủy TC

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 do đó hằng số tốc độ 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, vì vậy 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.

3.2.4.2. Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH_{pcz} của vật liệu 2TH-TiO₂ được xác định khoảng 4,5 (Hình 3.26a). 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, 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 âm điện dương [92]. Mặt khác, bề mặt âm điện 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 [194].



Hình 3.26. (a) Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu 2TH-TiO₂; (b) Hiệu suất quang phân hủy tetracycline

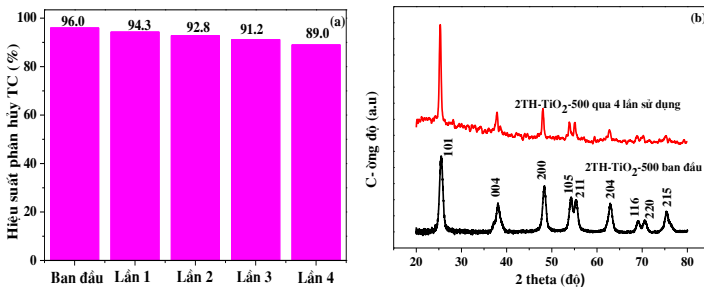
Ngoài ra, ở môi trường bazơ mạnh, nồng độ OH⁻ quá cao trong dung dịch ngăn cản sự xâm nhập của các photon ánh sáng tới bề mặt chất xúc tác. Kết quả là tỉ lệ phân hủy TC giảm đáng kể trong môi trường bazơ mạnh. Ở khoảng pH tự nhiên là 4,5, dung dịch TC tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, bề mặt vật liệu không tích điện, tương tác đẩy tĩnh điện không xảy ra làm cho hiệu suất phân hủy TC là cao nhất (Hình 3.26b).

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. Kết quả tái sử dụng của vật liệu 2TH-TiO₂ 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 %.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu 2TH-TiO₂ 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 khá cao và ổn định



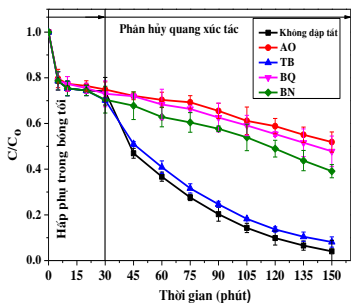
Hình 3.28. (a) Hiệu suất phân hủy TC và (b) Giản đồ XRD của 2TH-TiO₂-500 sau bốn lần tái sử dụng

3.2.5. Cơ chế của phản ứng quang xúc tác

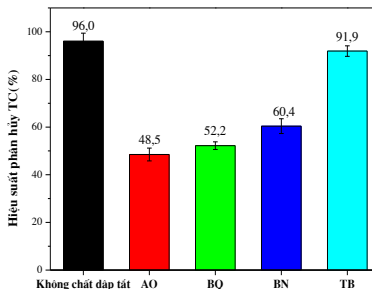
Ảnh hưởng của các chất dập tắt đến hiệu suất quang phân hủy tetracycline được tiến hành trên mẫu vật liệu 2TH-TiO₂ và trình bày ở Hình 3.29 và Hình 3.30.

Kết quả trên Hình 3.29 chỉ ra rằng sự có mặt của các chất bắt gốc tự do làm giảm hiệu suất quang phân hủy tetracycline. Khi có mặt của AO (dập tắt h⁺), BQ (dập tắt •O₂⁻), 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 $\bullet\text{OH}$) thì ảnh hưởng không đáng kể đến sự phân hủy TC dưới bức xạ khả kiến.

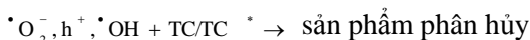
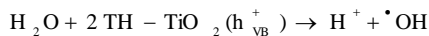
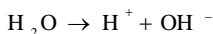
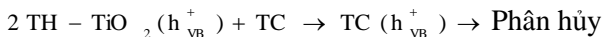
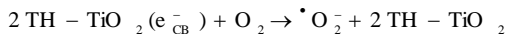
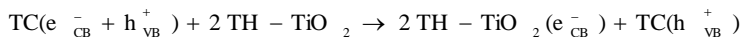
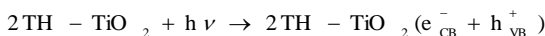


Hình 3.29. Sự thay đổi C/C_0 theo thời gian do ảnh hưởng của chất dập tắt (ĐKTN: $C_{TC} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{xúc tác}} = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$; đèn sợi đốt 60 W)

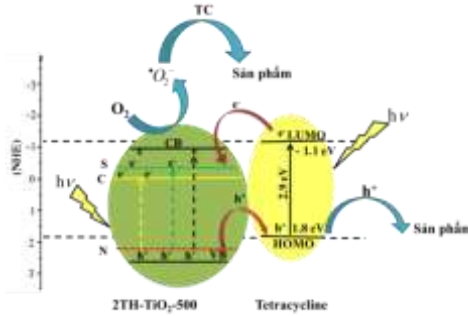


Hình 3.30. Ảnh hưởng của chất dập tắt đến hiệu suất phân hủy TC

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 như sau:



Cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy TC bằng vật liệu 2TH-TiO₂ được đề xuất như *Hình 3.31*.



Hình 3.31. Mô hình biểu diễn cơ chế quang xúc tác của vật liệu 2TH-TiO₂-500

3.3. KẾT QUẢ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NUÔI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC VÀ PHƯƠNG PHÁP QUANG XÚC TÁC

3.3.1. Đánh giá chất lượng nước thải ban đầu

Nước thải hồ nuôi tôm lấy từ xã Phước Thuận, huyện Tuy Phước. 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, cá biệt chỉ tiêu kháng sinh tetracycline vượt mức cho phép hơn 12 lần. Như vậy có thể kết luận rằng, nước thải từ hồ nuôi tôm là một nguồn ô nhiễm nghiêm trọng. 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.

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

3.3.2.1. Khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý các chỉ tiêu trong nước thải nuôi tôm bằng chế phẩm vi sinh Remediate

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 amoni. Thực

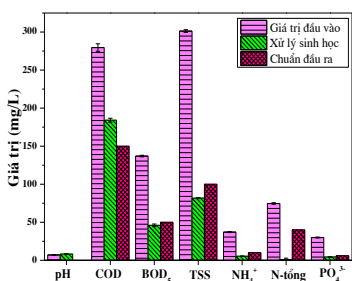
nghiệm trên điều kiện môi trường hiếu khí với các nồng độ VSV khác nhau 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm nhằm mục đích tìm ra điều kiện tối ưu cho sự hoạt động của các chủng vi khuẩn này trong việc xử lý môi trường nước thải hồ nuôi tôm. Nồng độ tối ưu được xác định là 7 ppm.

3.3.2.2. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp sinh học

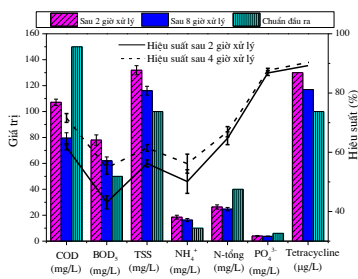
Kết quả khả năng xử lý của vi sinh được thể hiện qua *Hình 3.39*. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả của việc sử dụng chế phẩm vi sinh để xử lý nước thải, hầu hết các chỉ tiêu đã đạt quy chuẩn xả thải, tuy nhiên giá trị COD còn cao hơn nhiều so với quy chuẩn xả thải, điều này cho thấy nguồn nước thải 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

Thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý nước thải nuôi tôm bằng phương pháp quang xúc tác bằng vật liệu 2TH-TiO₂ được trình bày trên *Hình 3.41*.



Hình 3.39. Ảnh hưởng của điều kiện thí nghiệm đến kết quả xử lý của vi sinh vật



Hình 3.41. Kết quả xử lý nước thải nuôi tôm của vật liệu 2TH-TiO₂ 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, nhưng tốc độ phân hủy các chất ô nhiễm sau 8 giờ giảm đáng kể so với khi tiến hành ở 2 giờ, một số chỉ tiêu như BOD₅, TSS, NH₄⁺, tetracycline vẫn chưa đạt tiêu chuẩn xả thải.

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 cho thấy việc kết hợp 2 phương pháp xử lý nước mang hiệu quả như mong đợi, tất cả các chỉ tiêu đều đạt chuẩn nước thải đầu ra, trong đó giá trị của các chỉ tiêu như COD, NH₄⁺, N-tổng, PO₄³⁻ giảm sâu đạt giá trị cho phép xả thải. 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.

IV. KẾT LUẬN

1. Đã điều chế thành công vật liệu TiO₂ từ quặng Ilmenite Bình Định và vật liệu TiO₂ biến tính các nguyên tố phi kim C, N, S (2TH-TiO₂-500) bằng phương pháp thủy nhiệt với sự có mặt của tác nhân thiourea được thêm vào khi điều chế vật liệu TiO₂ biến tính. Vật liệu thu được cấu trúc là anatase, dạng hình cầu, đồng đều, độ kết tinh cao.

2. Vật liệu TiO₂ biến tính C, N, S (2TH-TiO₂-500) 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 TiO₂ 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 TiO₂ và 2TH-TiO₂-500 cho thấy hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu 2TH-TiO₂ 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-TiO₂-500 tuân theo phương trình động học bậc nhất của Langmuir-Hinshelwood.

4. Đã đề xuất cơ chế quang xúc tác của vật liệu 2TH-TiO₂-500 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.

V. 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 TiO_2 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 TiO_2 từ quặng Ilmenite Bình Định sử dụng tác nhân H_2SO_4 ”, *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 TiO_2 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 Tuyên, 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 TiO_2 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 TiO_2 materials”, *Science Journal of Quy Nhon University*, 14(3), pp 79-87, 2020.