

XỬ LÝ NITRIT TRONG NƯỚC NUÔI TRỒNG THỦY SẢN BẰNG KHỬ HÓA QUANG XÚC TÁC DÙNG VẬT LIỆU KHOÁNG ILMENIT FeTiO_3 VÀ NANO- Ag/TiO_2 DƯỚI ÁNH SÁNG LED VÀ ÁNH SÁNG MẶT TRỜI

NITRITE REMOVAL IN SALINE AQUATIC WATER BY PHOTOCATALYTIC REDUCTION UNDER LED LIGHTS /SUN LIGHTS USING ILMENHITE AND Ag/TiO_2 NANOPARTICLES AS PHOTOCATALYSTS

Nguyễn Đình Tuyền^{1,*}, Nguyễn Ngọc Tuấn¹, Nguyễn Quảng An¹,
Nguyễn Quyết Tiến¹, Nguyễn Thị Thu An², Nguyễn Huy Cường³,
Phan Đức Lễ³, Nguyễn Thị Thục Anh³, Đinh Văn Thành³,
Cao Đình Thanh³, Lê Thị Trang³, Nguyễn Văn Dân³

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.125>

TÓM TẮT

Bài báo này đề cập đến việc loại bỏ và chuyển hóa chọn lọc các dạng $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ trong nước ngọt và nước mặn bằng quá trình quang xúc tác trên vật liệu khoáng tự nhiên ilmenite hoàn nguyên Việt nam FeTiO_3 , Ag/TiO_2 và TiO_2 anatas (KA 100) với axit citric làm chất khử, thân thiện môi trường. Các mẫu vật liệu quang xúc tác có cấu trúc hạt nano được tổng hợp và đặc trưng bằng các phương pháp XRD, UV-Vis, FTIR, EDX, ... Các kết quả cho thấy vật liệu quang xúc tác ilmenite FeTiO_3 , Ag/TiO_2 , TiO_2 đã thể hiện hoạt tính quang khử dưới ánh sáng LED và ánh sáng mặt trời trong chuyển hóa chọn lọc các dạng nitrogen trong môi trường nước ngọt và nước ao nuôi tôm thực tế khi chiếu sáng các ánh sáng có vùng bước sóng khác nhau. Dung lượng khử nitrit NO_2 đạt 22,5mg/g, nitrat NO_3 là 550mg/g dưới ánh sáng mặt trời (có tia UV, cường độ $880\mu\text{W}/\text{cm}^2$); và tương ứng nitrit đạt 10mg/g, nitrat 220mg/g dưới ánh sáng đèn LED (không có UV, cường độ 9400 Lux) trên vật quang xúc tác Ag/TiO_2 . Đồng thời quá trình quang xúc tác - khử cũng thể hiện hiệu suất ức chế vi khuẩn *Coli* và *coliforms* (EC) cao đạt 90% với liều lượng 0,1g/l trong thời gian 24 giờ. Nhìn chung, quá trình khử chọn lọc $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ trong nước bằng quang xúc tác là một công nghệ rất khả thi bất kể độ mặn của nước, đồng thời xử lý hiệu quả vi khuẩn *E. Coli/coliforms* (EC), đặc biệt ứng dụng trong kiểm soát môi trường nước nuôi trồng thủy hải sản.

Từ khóa: Đèn LED, ánh sáng mặt trời, nitrit, khử hóa quang xúc tác, ilmenit

ABSTRACT

This paper deals with the selective removal and conversion of $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ forms in freshwater and saltwater by photocatalytic process on reconstituted Vietnamese natural mineral material ilmenite FeTiO_3 , Ag/TiO_2 , TiO_2 anatas (KA 100) with citric acid as reducing agent, environmentally friendly. Samples of photocatalyst materials with nanoparticle structure were synthesized and characterized by XRD, UV-Vis, FTIR, EDX methods, etc. The results show that ilmenite photocatalysts FeTiO_3 , Ag/TiO_2 , TiO_2 has shown photoreduction activity under LED and sunlight in selectively converting nitrogen forms in freshwater and actual shrimp pond water when illuminating different light wavelength regions. Nitrite NO_2 reduction capacity reaches 22.5mg/g, NO_3 nitrate is 550mg/g under sunlight (with UV light, intensity $880\mu\text{W}/\text{cm}^2$); and respectively nitrite reached 10mg/g, nitrate 220mg/g under LED light (no UV, intensity 9400 Lux) on Ag/TiO_2 photocatalyst. At the same time, the photocatalysis-reduction process also showed a high inhibition efficiency of *Coli* and *coliforms* (EC) of 90% at a dose of 0.1g/l for 24 hours. In general, photocatalytic reduction of $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ in water by photocatalysis is a very viable technology regardless of water salinity, while effectively treating *E. Coli/coliforms* (EC), especially applied in water environment control for aquaculture.

Keywords: LED light, sunlight, nitrite, photocatalytic reduction, ilmenite

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

²Viện Công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Nghiên cứu Địa chất và Khoáng sản ứng dụng

*Email: tuyenndvast@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/3/2023

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 10/5/2023

Ngày chấp nhận đăng: 15/6/2023

1. MỞ ĐẦU

Trong ngành sản xuất nuôi trồng thủy sản hiện nay, ngoài những vấn đề tình hình dịch bệnh, con giống kém chất lượng, sự biến đổi về thời tiết,... thì một vấn đề quan trọng nữa cần được giải quyết là loại bỏ của các loại chất độc chứa nitrogen như amoni NH_3 , nitrit NO_2 nitrat NO_3 với nồng độ giới hạn cho phép không gây độc thủy sản tương ứng 1,0ppm, 0,02ppm và 5ppm [1, 2]. Đặc biệt là dạng hòa tan của Nitrit NO_2 rất độc phát sinh liên tục và thường đạt đến mức gây độc cho tôm cá chỉ sau một thời gian nuôi ngắn [1-3]. Việc nghiên cứu các giải pháp công nghệ mới xử lý khí độc trong ao nuôi tôm và nuôi trồng thủy sản là rất cấp thiết. Trong quá trình nuôi tôm thẻ chân trắng và thủy sản, các loại thức ăn công nghiệp dư thừa, phân tôm, xác tảo... sẽ làm tích tụ các hợp chất hữu cơ lơ lửng và hòa tan, phân hủy thành và tích tụ các dạng nitrogen như amonia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) sau đó là nitrit (NO_2), nitrat NO_3 gây ô nhiễm trực tiếp nước và ảnh hưởng đến sức khỏe thủy sản gây ra hiện tượng ngạt tôm, chậm lớn, tổn thương mang [2,3],... Các phương pháp xử lý $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ thường dùng cho đến nay là các quá trình làm loãng nồng độ chất độc trong nước (thay nước từng phần), quá trình hấp phụ, kết tinh MAP, trao đổi ion, oxy hóa bởi H_2O_2 , KMnO_4 , nước Javen, ozon, các hệ vi khuẩn EM, các hệ enzyme, quang xúc tác-oxy hóa, persulphate [4-7]... Trong nhiều phương pháp đã được nghiên cứu để khử hóa các dạng amoni độc hại $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ chuyển hóa thành dạng N_2 không độc trong nước ngọt và nước mặn gây ô nhiễm môi trường thì quá trình khử hóa xúc tác quang mang lại kết quả đầy hứa hẹn[8,13]. Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày giải pháp công nghệ quang xúc tác dùng nguồn ánh sáng mặt trời và ánh sáng đèn LED, có sự tham gia của chất khử axit hữu cơ xitric để xử lý Nitrit trong môi trường nước nuôi trồng thủy hải sản [9-12]. Khác với quá trình quang xúc tác oxy hóa, các dạng nitrogen chuyển hóa thành chuỗi các sản phẩm với mức độ oxy hóa khác nhau $\text{NH}_3 > \text{NO}_2 > \text{NO}_3 > \text{N}_2$, quá trình quang xúc tác - khử sẽ xảy ra theo chiều ngược lại $\text{N}_2 < \text{NH}_3 < \text{NO}_2 < \text{NO}_3$ hoặc khử chọn lọc trực tiếp tới N_2 dưới tác dụng của ánh sáng và tham gia của chất khử



Hình 1. Cơ chế phản ứng khử $\text{NO}_2/\text{NO}_3/\text{NH}_3$ trên quang xúc tác dưới ánh sáng UV [12,14]

Bài báo trình bày vấn đề xử lý và chuyển hóa chọn lọc các dạng $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ trong nước nuôi tôm thẻ chân trắng bằng quang xúc tác dùng vật liệu khoáng tự nhiên ilmenite hoàn nguyên Việt nam (FeTiO_3), xúc tác Ag/TiO_2 , anatas TiO_2 với axit citric làm chất khử thân thiện với môi trường, đồng thời với quá trình này các mầm bệnh vi khuẩn cũng được loại bỏ.

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng gồm: Titanium dioxit anatas KA-100 (TiO_2 , 99%, Hàn Quốc); bạc nitrat (AgNO_3 , 99%, Trung Quốc), Kali Nitrit (KNO_2 , 97%, Trung Quốc); khoáng chất ilmenite hoàn nguyên FeTiO_3 (Quảng Ngãi, Việt Nam) nghiền mịn, kích thước hạt 0,10mm (cung cấp bởi Viện Nghiên cứu Địa chất và khoáng sản ứng dụng), nước ao nuôi tôm có nhiễm khuẩn Ecoli /Coliform từ nguồn nước ao nuôi tôm tại Hải Hậu, Nam Định được bảo quản trong nhiệt độ lạnh 5°C .

2.2. Tổng hợp vật liệu quang xúc tác

Tổng hợp Ag/TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt: Cho 5g TiO_2 và 20ml dung dịch AgNO_3 0,01M, khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Hỗn hợp khuấy trộn liên tục và đồng thời được chiếu sáng bằng đèn cực tím 20W (bước sóng 280nm) trong thời gian 30 phút. Hỗn hợp được lọc, rửa bằng nước cất và sấy khô trong 3 giờ ở 100°C trong chân không và bảo quản trong tối.

2.3. Đặc trưng vật liệu

Vật liệu được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại (IR) trên máy Impact-410 (Đức), Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên máy Jeol-JMS 6490 tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCNVN (VAST). Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Shimadzu XRD-6100 với tia phát xạ $\text{CuK}\alpha$ có bước sóng 1,5417 Å tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N_2 (BET) đo tại Viện Hóa học (VAST). Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (TEM) bằng máy H-7500 (HITACHI, Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh dịch tễ TW. Phổ hấp thụ electron UV-Vis của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885 trong vùng bước sóng từ 200 - 800nm Khoa Vật lý, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.4. Thực nghiệm đánh giá hoạt tính quang của vật liệu xử lý Amoni, Nitrit và Nitrat với chất khử axit xitric trong dung dịch nước ngọt dưới ánh sáng LED và ánh sáng mặt trời

Thí nghiệm quang hóa bằng đèn LED với cường độ ánh sáng 9400 lux

Pha dung dịch KNO_2 nồng độ 5ppm (nồng độ axit citric 50ppm).

Cho 50mg vật liệu Ag/TiO_2 , TiO_2 và Ilmenit vào các cốc (500ml) có chứa 200ml dung dịch KNO_2 và axit citric nồng độ 50ppm, khuấy tại tốc độ 500v/p trong thời gian 15 phút, chiếu sáng dưới đèn LED. Lấy mẫu lỏng (4,5ml) tại các thời điểm phản ứng 24 giờ, 48 giờ; ly tâm; lọc qua màng lọc (0,45 micromet) để tách hạt rắn rồi phân tích trên máy đo quang UV-Vis. Xác định nồng độ NH_3 bằng phương pháp TVN-6179-1: 1996, bước sóng 666nm; nồng độ NO_2 bằng phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử Griess, bước sóng 522nm; nồng độ NO_3 bằng phương pháp Brucine sulfate, bước sóng 410nm.

Thí nghiệm quang hóa bằng đèn giả ánh sáng mặt trời cường độ sáng $880\mu\text{W}/\text{cm}^2$ được thực hiện tương tự như trên và tính toán theo phương pháp đường cong chuẩn.

Hoạt tính quang xúc tác được tính theo công thức:

$$q = (C_0 - C_t)V/m, (\text{mg/g})$$

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của dung dịch, mg/l; C_t là nồng độ dung dịch tại thời điểm sau xử lý t, mg/l; V là thể tích dung dịch, l; m là khối lượng của vật liệu, g.

2.5. Thực nghiệm đánh giá hoạt tính quang của vật liệu xử lý Amoni, Nitrit và Nitrat trong dung dịch nước ao nuôi tôm có độ mặn 25 ppt dưới ánh sáng LED và ánh sáng mặt trời

Thí nghiệm quang hóa bằng đèn LED với cường độ ánh sáng 9400 lux

Chuẩn bị dung dịch nước ao nuôi tôm lấy từ Hải Hậu, Nam Định. Nước ao nuôi tôm được xử lý tách cặn bằng lọc qua giấy lọc bằng xanh để loại bỏ các cặn hữu cơ lơ lửng và được bảo quản trong tủ lạnh 5°C.

Cho 30mg vật liệu Ag/TiO₂, TiO₂ và Inmenit vào các cốc (500ml) có chứa 400ml dung dịch chứa Nitrit nồng độ axit citric 50ppm [8] khuấy tại tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút, chiếu sáng dưới đèn LED. Lấy mẫu lỏng (4,5ml) tại các thời điểm phản ứng 24 giờ, 48 giờ; ly tâm; lọc qua màng lọc (0,45 micromet) để tách hạt rắn rồi phân tích trên máy UV-Vis.

Xác định nồng độ Amoni bằng phương pháp TVN-6179-1: 1996, bước sóng 666nm; Nitrit bằng phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử Griess, bước sóng 522nm; Nitrat bằng phương pháp Brucine sulfate, bước sóng 410nm.

Thí nghiệm quang hóa bằng đèn giả ánh sáng mặt trời cường độ sáng 880μW/cm² được thực hiện tương tự như trên và tính toán theo phương pháp đường cong chuẩn.

Hoạt tính quang xúc tác được tính theo công thức:

$$q = (C_0 - C_t)V/m, (\text{mg/g})$$

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của dung dịch, mg/l; C_t là nồng độ dung dịch tại thời điểm sau xử lý t, mg/l; V là thể tích dung dịch, l; m là khối lượng của vật liệu, g.

2.6. Hằng số tốc độ phản ứng quang xúc tác khử các dạng nitrogen

Tốc độ của phản ứng theo các cấu tử có thể được tính toán theo công thức $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$

Trong đó: C_t và C_0 là nồng độ của các cấu tử NH₃, NO₂, NO₃ trong nước (ppm) và k là hằng số tốc độ của phản ứng (giờ⁻¹), t là thời gian phản ứng (giờ).

2.7. Thực nghiệm đánh giá khả năng xử lý vi khuẩn E. Coli và coliforms (EC) bằng vật liệu quang xúc tác

Thí nghiệm quang hóa bằng đèn LED: Cho 50mg vật liệu Ag/TiO₂, TiO₂ và Inmenit vào các cốc (500ml) có chứa 200ml dung dịch nhiễm khuẩn, khuấy tại tốc độ 500rpm trong thời gian 15 phút giữ yên không khuấy trộn trong 24 giờ. Các mẫu lỏng được đem xác định mật độ khuẩn lạc tại thời điểm ban đầu và thời điểm sau xử lý đối với vi khuẩn EC phân lập, nuôi cấy từ nguồn nước ao nuôi tôm thực tế tại Nam Định.

Thí nghiệm quang hóa bằng đèn giả ánh sáng mặt trời cường độ sáng 880μW/cm² được thực hiện tương tự như trên. Việc xác định mật độ vi khuẩn của các mẫu lỏng trước và sau xử lý ở cả hai trường hợp trên đều được đem phân tích bằng phương pháp Nissui dùng phần mềm chuyên dụng BACTLAB, được thực hiện tại Phòng Vật liệu tiên tiến, Viện Hóa học, VAST.

2.8. Quy trình đánh giá khả năng xử lý vi khuẩn EC các vật liệu quang xúc tác

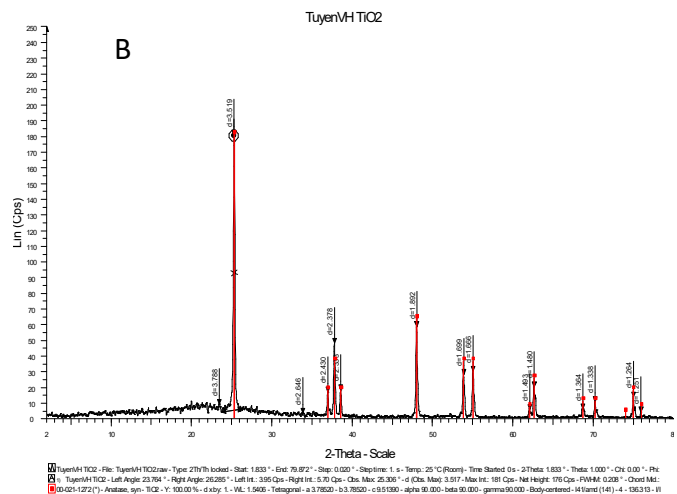
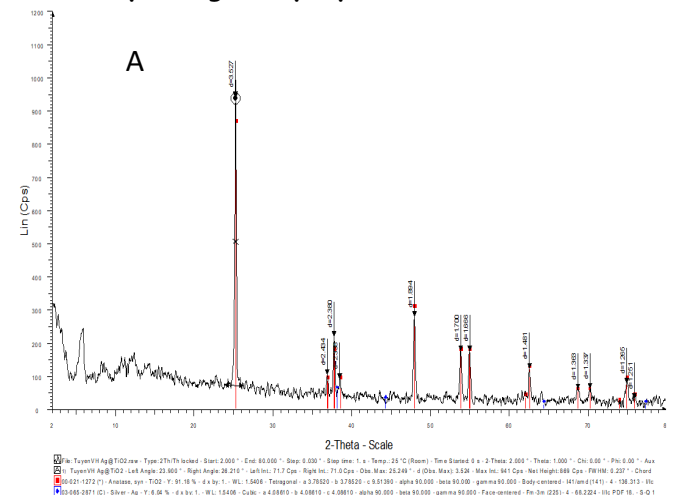
Lấy 1 ml dung dịch từ các cốc thí nghiệm chứa vi khuẩn cho lên các đĩa NISSUI (EC) đặt các đĩa trong tủ ẩm nhiệt độ 35°C trong 24 giờ. Xác định mật khuẩn lạc theo phương pháp Nissui dùng phần mềm chuyên dụng BACTLAB, được thực hiện tại Phòng Vật liệu tiên tiến, Viện Hóa học, VAST. Tính toán hiệu suất ức chế vi khuẩn (%) theo công thức:

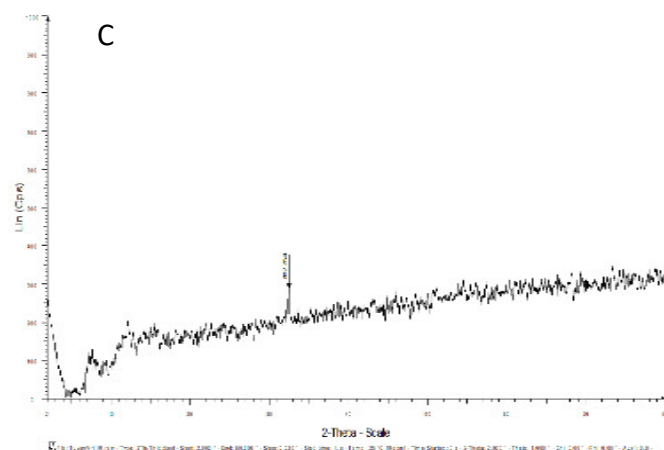
$$X = (C_0 - C_t) / C_0, (\%)$$

Trong đó: C_0 là số lượng khuẩn lạc vi khuẩn ban đầu hiển thị trên đĩa, C_t là số lượng khuẩn lạc vi khuẩn sau thời gian (t) của thí nghiệm hiển thị trên đĩa [1,2].

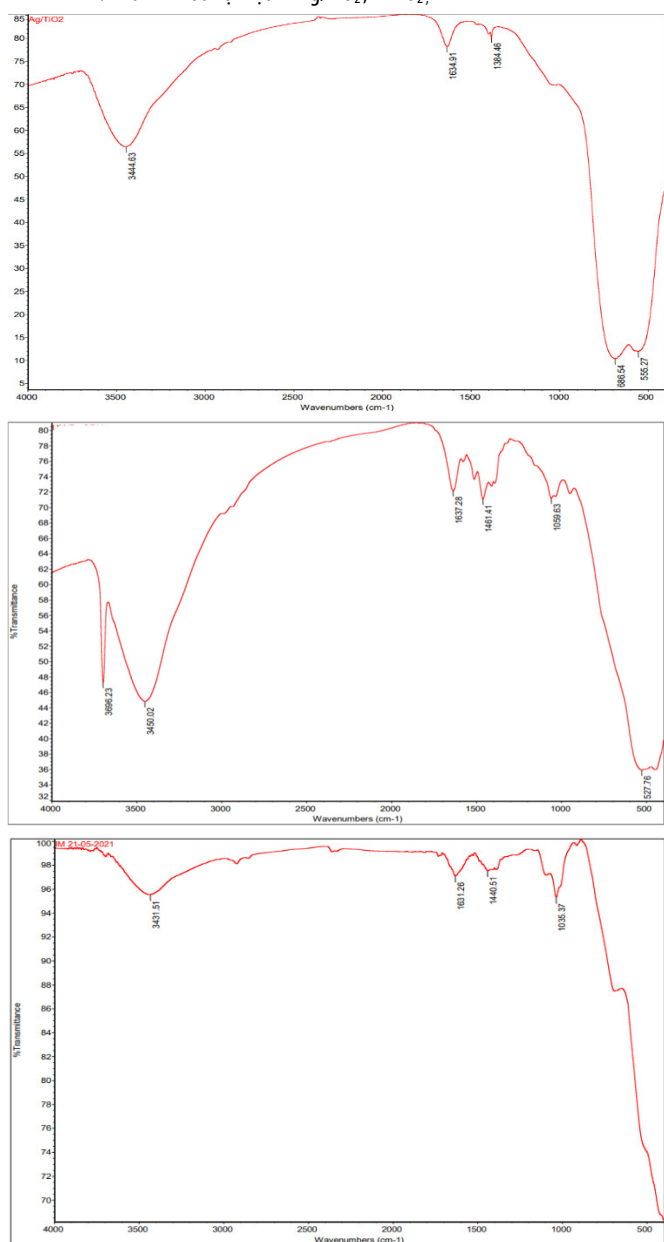
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng của vật liệu

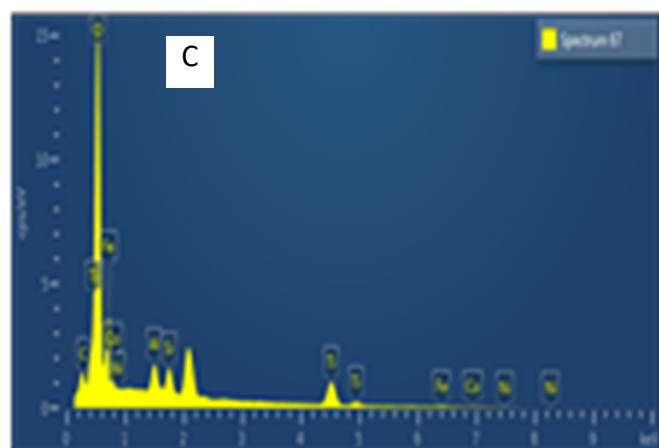
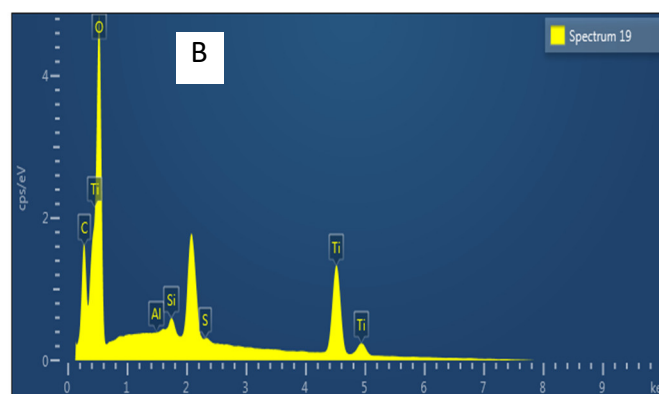
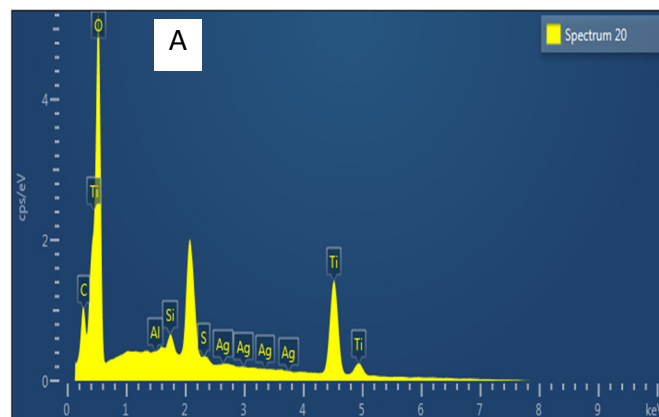




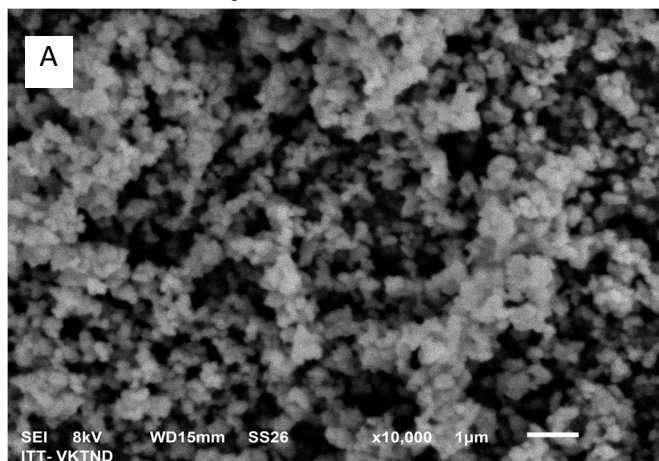
Hình 2. Phổ XRD của vật liệu A-Ag/TiO₂, B-TiO₂, C-Inmenit

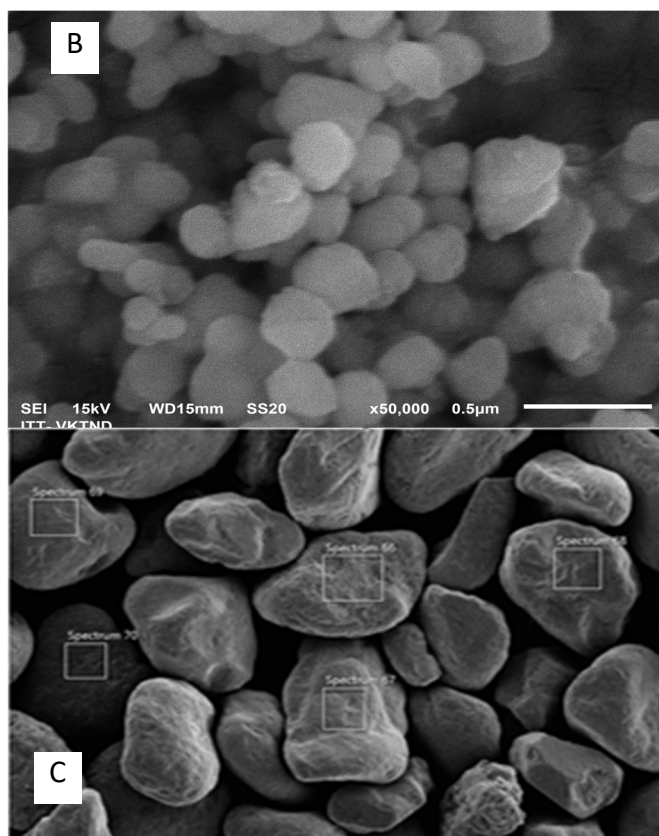
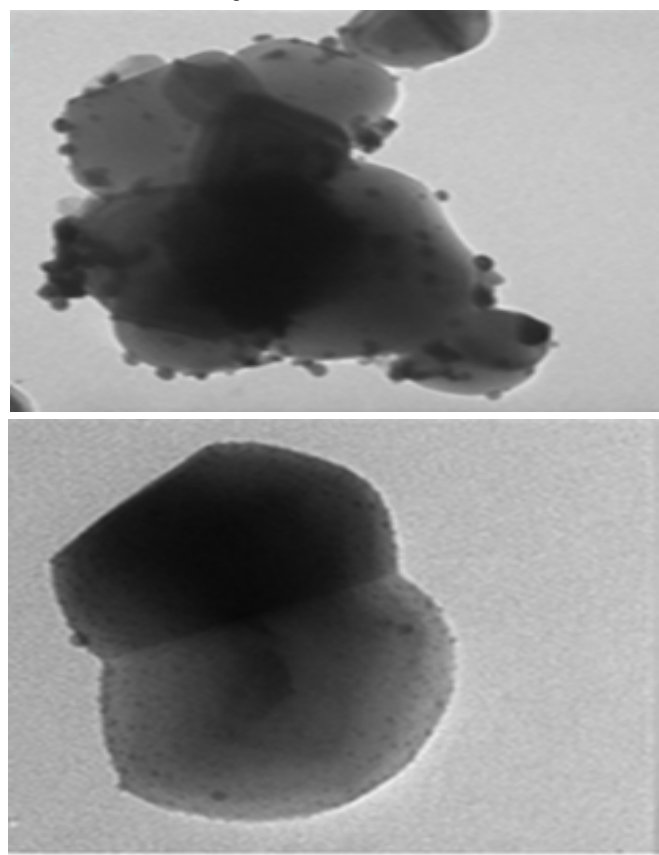


Hình 3. Phổ IR của mẫu vật liệu Ag/TiO₂ và Inmenit và UV-Vis của các mẫu vật liệu



Hình 4. EDX của mẫu A-Ag/TiO₂, B-TiO₂ và C-Inmenit



Hình 5. SEM của mẫu A-Ag/TiO₂; B-TiO₂ và C-InmenitHình 6. TEM của mẫu Ag/TiO₂ và TiO₂

Bảng 1. Thành phần hóa học của mẫu vật liệu (EDX), % wt

Mẫu vật liệu	O	Ti	C	Ag	Fe	Si
Anatas TiO ₂	32,48	59,80	1,35	-	0,02	0,58
Ag/TiO ₂	32,69	56,65	1,81	1,50	0,02	1,06
Ilmenit FeTiO ₃	32,89	22,33	0,15	-	25,55	0,60

Sự xuất hiện của các pic XRD tại góc 25,3, 37,8, 48,1, 53,9, 55,1, 62,7, 68,7, 70,3, 75,0 và 82,6 xác nhận sự hình thành của pha anatase tinh thể nano tinh khiết. Mẫu Ag-TiO₂ xuất hiện tất cả các pic tương ứng với chỉ ở pha anatase, nhưng trong trường hợp này, các pic mở rộng nhẹ so với TiO₂ tinh khiết các cực đại. Trong phân tích XRD của mẫu Ag-TiO₂, quan sát thấy pic tương ứng với Ag tại các góc 38,3 và 44,2. Điều này có thể là do sự hiện diện của một lượng rất thấp hạt nano Ag (1,5% trọng lượng Ag) trong mẫu. Vì vậy chúng tôi có đã thực hiện phân tích EDS của mẫu này và quan sát thấy rằng tỷ lệ nguyên tử của Ti: Ag có trong gần với lượng cân bằng hóa học được sử dụng cho vật liệu tổng hợp [6]. Hình ảnh SEM (hình 5) và TEM (hình 6) của các mẫu TiO₂ và Ag/TiO₂ cho thấy sự tập hợp các hạt nano có kích thước hạt trung bình 100nm. Hình 3 cho thấy đặc trưng TiO₂ rộng trong vùng 400 - 900cm⁻¹ được gán cho Ti-O dao động kéo dài và mạng tinh thể O-Ti-O. Các dao động uốn cong O-H và O-H lần lượt được quan sát thấy trong các vùng 1620 - 1640cm⁻¹ và 3396 - 3500cm⁻¹ do các phân tử nước và ion hydroxyl bị hấp phụ đồng thời cũng tương ứng với vùng kéo dài O-H và đã được quy cho các tương tác giữa hydroxyl nhóm titania [6].

3.2. Hằng số tốc độ phản ứng quang xúc tác khử các dạng nitrogen

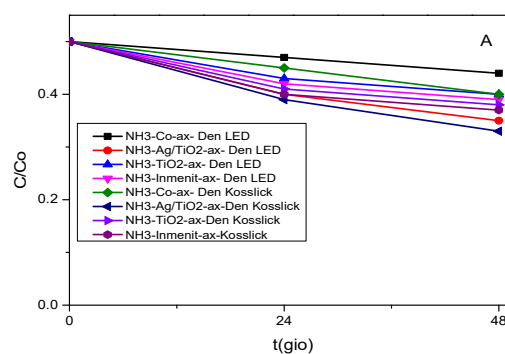
Tốc độ của phản ứng theo các cấu tử có thể được mô tả như sau:

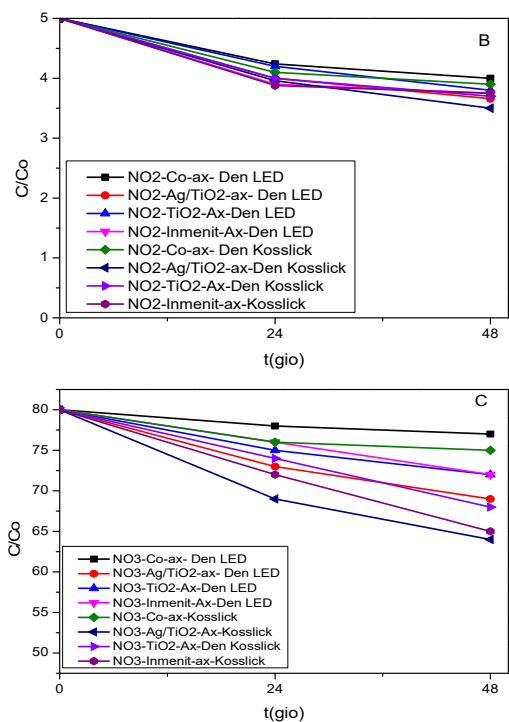
$$\ln(C_0/C_t) = kt$$

Trong đó: C_t và C₀ là nồng độ của các cấu tử NH₃, NO₂, NO₃ trong nước (ppm) và k là hằng số tốc độ của phản ứng (giờ⁻¹), t là thời gian phản ứng (giờ).

3.3. Hoạt tính, độ chọn lọc và dung lượng xử lý NH₃, NO₂ và NO₃ trong trường hợp không dùng chất khử

Hoạt tính chuyển hóa NH₃, NO₂, NO₃ trên các vật liệu quang xúc tác khi không sử dụng chất khử axit citric (chất cho điện tử) trong môi trường nước nhân tạo (dung dịch KNO₂) trên các mẫu xúc tác thể hiện ở hình 7 và bảng 2, 3.





Hình 7. Hoạt tính quang phân hủy NH₃ (A), NO₂ (B) và NO₃ (C) dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời và ánh sáng đèn LED trong môi trường nước nhân tạo (nồng độ ban đầu NO₂ là 5ppm), lượng xúc tác 20mg, thể tích dung dịch phản ứng 200ml

Bảng 2. Giá trị trung bình của hằng số tốc độ phản ứng trên các vật liệu khi không có chất khử tham gia phản ứng trong nhân tạo (dung dịch KNO₂)

Vật liệu	Loại ánh sáng chiếu xạ	k, (giờ ⁻¹)		
		NH ₃	NO ₂	NO ₃
Ag/TiO ₂	Đèn LED (9400 Lux)	0,005744	0,002139	0,002523
Anatas TiO ₂		0,002846	0,000732	0,001516
Inmenit FeTiO ₃		0,003600	0,002414	0,001241
Ag/TiO ₂	Đèn OSRAM (Kosslick) (40000 lux / UV 880μW/cm ²)	0,004985	0,001851	0,003665
Anatas TiO ₂		0,002474	0,001063	0,001576
Inmenit FeTiO ₃		0,003266	0,001558	0,002617

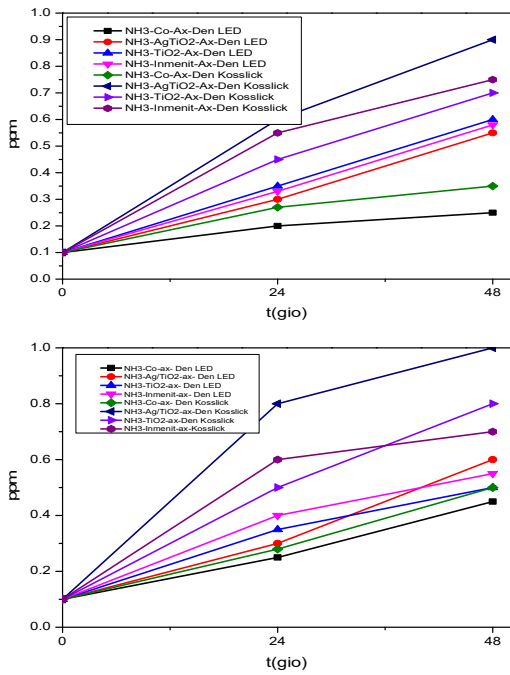
Bảng 3. Dung lượng xử lý NH₃, NO₂ và NO₃ trên các vật liệu không sử dụng chất khử trong dung dịch KNO₂ nhân tạo (q, mg/g vật liệu)

Điều kiện phản ứng			NH ₃		NO ₂		NO ₃	
			q (24 giờ)	q (48 giờ)	q (24 giờ)	q (48 giờ)	q (24 giờ)	q (48 giờ)
Nước nhân tạo	Đèn LED	Ag/TiO ₂	0,7	0,9	2,4	3,4	50	80
		Anatas TiO ₂	0,4	0,4	0,4	2	30	50
		Inmenit FeTiO ₃	0,5	0,5	3,4	2,5	20	50
	Đèn OSRAM Kosslick	Ag/TiO ₂	0,6	0,7	1,4	4	70	110
		Anatas TiO ₂	0,4	0,2	1	2	20	70
		Ilmenit FeTiO ₃	0,5	0,3	2,2	1,5	40	100

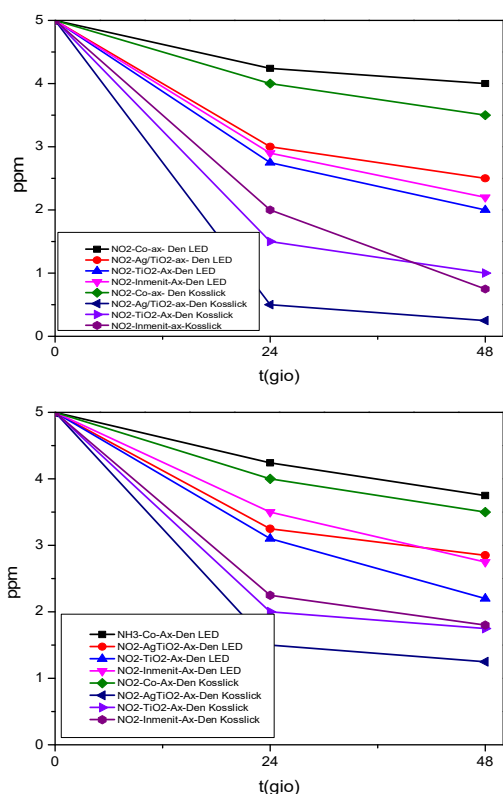
Từ hình 7, bảng 2, 3 có thể nhận thấy đối với dung dịch nước nhân tạo khi phản ứng quang xúc tác dưới ánh sáng LED cũng như ánh sáng giả mặt trời thì tất cả các dạng nitrogen trong nước đều bị khử theo hướng tạo N₂. Các mẫu quang xúc tác Ag/TiO₂ tỏ ra có hoạt tính cao nhất, tuy nhiên mẫu Ilmenit từ nguồn quặng thiên nhiên giá thành rẻ cũng đã thể hiện hoạt tính tốt so với các vật liệu giá thành cao TiO₂ và Ag/TiO₂. Dưới ánh sáng đèn LED mặc dù cường độ ánh sáng thấp hơn (9400 lux, không có tia UV) so với ánh sáng đèn giả mặt trời có tia UV (40.000 lux, 880μW/cm²) nhưng tốc độ phản ứng khử NO₂ cao hơn. Độ chọn lọc theo hướng tạo N₂ thể hiện trên tất cả vật liệu xúc tác. Mặc dù không có các chất khử axit xitric bổ sung để tham gia vào phản ứng nhưng các phản ứng khử song song chuyển hóa NH₃, NO₂ và NO₃ trực tiếp tới N₂ mà không xảy ra phản ứng nối tiếp theo chuỗi N₂<NH₃<NO₂<NO₃, thể hiện ở chỗ không có sự tích tụ các sản phẩm trung gian trong dung dịch. Theo chúng tôi điều đó có thể giải thích phản ứng khử đã xảy ra với sự trao đổi các cặp electron/lỗ trống quang sinh trên bề mặt hạt xúc tác (hình 1), đồng thời có thể liên quan tới bước sóng ánh sáng tối ưu cho phản ứng khử hóa chọn lọc các dạng nitrogen trong nước [7, 8, 13, 14].

3.4. Hoạt tính và dung lượng xử lý NH₃, NO₂ và NO₃ trong phản ứng quang xúc tác có dùng chất khử

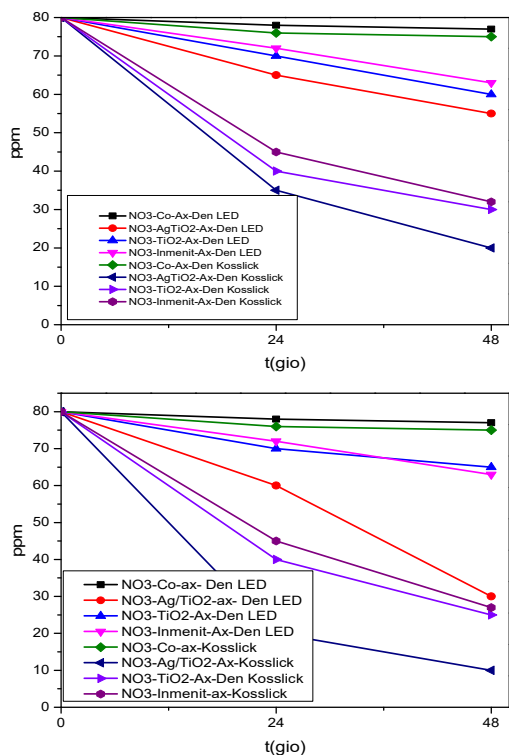
Hoạt tính phản ứng chuyển hóa các dạng nitrogen trên các mẫu vật liệu quang xúc tác được chiếu xạ bởi hai loại ánh sáng đèn LED và ánh sáng giả mặt trời, khi có sử dụng axit xitric (50ppm) làm chất khử trong môi trường nước nhân tạo và nước nuôi tôm thực tế, được trình bày trên hình 8, 9 và 10.



Hình 8. Hàm lượng NH₃ tạo thành trong dung dịch phản ứng quang xúc tác dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời và ánh sáng đèn LED trong nước nhân tạo (A), nước ao nuôi tôm (B), lượng xúc tác 20mg, thể tích phản ứng 200ml, nồng độ ban đầu chất khử axit xitric ban đầu 50ppm



Hình 9. Hoạt tính chuyển hóa NO_2 dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời và ánh sáng đèn LED trong nước nhân tạo (A), nước ao nuôi tôm (B), lượng xúc tác 20mg, thể tích phản ứng 200ml, nồng độ chất khử ban đầu axit xitric 50ppm



Hình 10. Hoạt tính chuyển hóa (khử hóa) NO_3 dưới ánh sáng mô phỏng mặt trời và ánh sáng đèn LED trong nước nhân tạo (A), nước ao nuôi tôm (B), lượng xúc tác 20mg, thể tích phản ứng 200ml, nồng độ chất khử ban đầu axit xitric 50ppm

Bảng 4. Giá trị trung bình của hằng số tốc độ phản ứng khi có mặt chất khử axit citric (50ppm)

Vật liệu	Đèn chiếu sáng	$k, (\text{giờ}^{-1})$					
		Dung dịch KNO_2 nhân tạo			Nước biển nuôi tôm thực		
		NH_3	NO_2	NO_3	NH_3	NO_2	NO_3
Ag/TiO ₂	Ánh sáng Đèn LED (9400 Lux)	(-),0,0068	0,0121	0,0152	(-),0,0167	0,0083	0,0073
Anatas TiO ₂		(-),0,0081	0,0162	0,0040	(-),0,0207	0,0120	0,0048
Inmenit FeTiO ₃		(-),0,0118	0,0141	0,0037	(-),0,0192	0,0072	0,0037
Ag/TiO ₂	Ánh sáng giả mặt trời (Đèn OSRAM)	(-),0,0290	0,0708	0,0488	(-),0,0264	0,0311	0,0299
Anatas TiO ₂		(-),0,0169	0,0334	0,0248	(-),0,0178	0,0216	0,0229
Inmenit FeTiO ₃		(-),0,0193	0,0304	0,0215	(-),0,0227	0,0189	0,0197

Dấu (-) chỉ sự tạo thành cấu tử NH_3 trong dung dịch

Bảng 5. Dung lượng xử lý NH_3 , NO_2 và NO_3 trên các vật liệu có sử dụng chất khử (mg/g vật liệu)

Điều kiện phản ứng quang xúc tác			NH_3		NO_2		NO_3	
			q (24 giờ)	q (48 giờ)	q (24 giờ)	q (48 giờ)	q (24 giờ)	q (48 giờ)
Nước nhân tạo	Đèn LED	Ag/TiO ₂	-0,5	-1,5	12,4	15	180	470
		TiO ₂	-1	-0,5	14,9	20	80	120
		Inmenit FeTiO ₃	-1,5	-1	13,4	18	60	140
	Đèn OSARM	Ag/TiO ₂	-5,2	-5	35	32,5	560	650
		Anatas TiO ₂	-2,2	-3	25	25	360	500
		Inmenit FeTiO ₃	-3,2	-2	20	27,5	310	480
Nước ao nuôi tôm	Đèn LED	Ag/TiO ₂	-1	-3	9,9	9	130	220
		Anatas TiO ₂	-1,5	-3,5	11,4	15,5	80	170
		Inmenit	-1,3	-3,3	7,4	10	60	140
	Đèn OSRAM	Ag/TiO ₂	-3,3	-5,5	25	22,5	410	550
		Anatas TiO ₂	-1,8	-3,5	20	17,5	360	450
		Inmenit FeTiO ₃	-2,8	-4	17,5	17	310	430

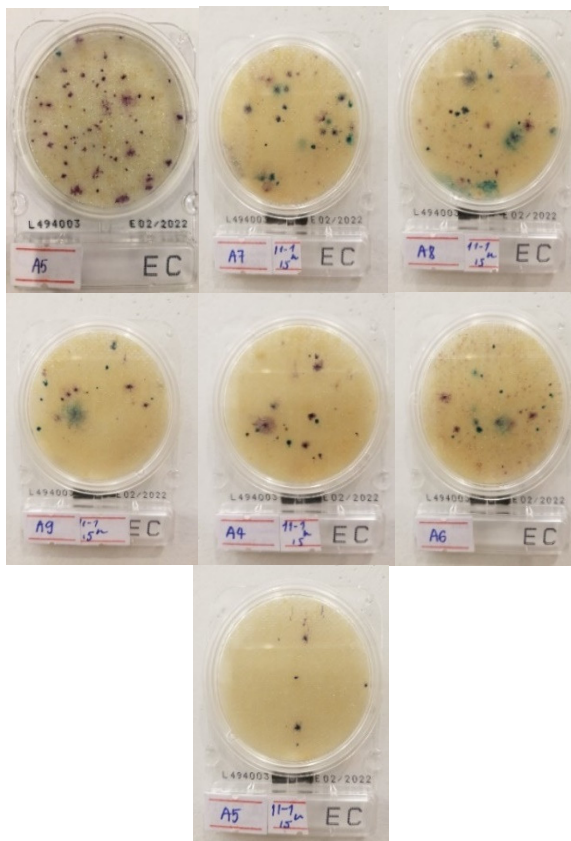
Dấu (-) chỉ sự tạo thành cấu tử NH_3 trong dung dịch

Từ các kết quả mô tả qui luật thay đổi nồng độ (hình 8, 9 và 10), các giá trị hằng số tốc độ trung bình của phản ứng quang xúc tác (bảng 3, 4 và 5) khi có mặt chất khử axit xitric, có thể nhận thấy rằng tốc độ của phản ứng khử rất cao so với trường hợp không có chất khử đối với tất cả các

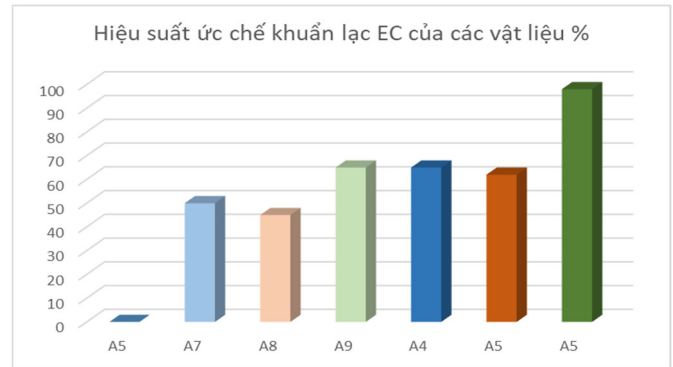
dạng các dạng NH_3 , NO_2 và NO_3 trong cả hai loại nước nhân tạo và nước ao nuôi tôm. Khác với trường hợp không dùng chất khử axit xitric, sự hình thành NH_3 với nồng độ tăng cao dần trong dung dịch theo thời gian trên tất cả các vật liệu và các loại ánh sáng chiếu xạ. Điều này có thể giải thích rằng phản ứng khử hóa theo chuỗi nối tiếp $\text{N}_2 < \text{NH}_3 < \text{NO}_2 < \text{NO}_3$ đã xảy ra mạnh dẫn đến sự tích lũy NH_3 [7, 12, 14] Tuy nhiên tốc độ khử NO_2 (chất rất độc cho thủy sinh) đã giảm rất nhanh, điều này có ý nghĩa rất quan trọng trong việc kiểm soát kịp thời nồng độ nitrit nước nuôi tôm cá. Đặc biệt trường hợp dùng ánh sáng đèn LED và vật liệu quang xúc tác ilmenite giá thành thấp, đã cho kết quả làm giảm NO_2 mạnh hơn đồng thời tạo thành NH_3 ít hơn so với với khi sử dụng ánh sáng mặt trời và xúc tác khác giá thành cao (Ag/TiO_2 , TiO_2).

3.5. Kết quả đánh giá hoạt tính diệt khuẩn EC (*Escherichia coli*) trên vật liệu quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời sau 24 giờ

Các kết quả cho thấy khi kết hợp đồng thời xử lý các dạng $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{NO}_3$ và vi khuẩn *Coli* và *coliforms* (EC) trong nước nuôi tôm thực tế có thể nhận thấy rõ quá trình quang xúc tác - khử hóa cũng thể hiện hiệu suất ức chế vi khuẩn *Coli* và *coliforms* (EC) cao đạt 90% với liều lượng 0,1g/l trong thời gian 24 giờ (hình 11, 12).



Hình 11. Mật độ khuẩn lạc EC được xử lý bằng các vật liệu: Mẫu ban đầu của dung dịch nhiễm khuẩn (A5), Inmenit - đèn LED (A7), TiO_2 - đèn LED (A8), Ag-TiO_2 - đèn LED (A9), Inmenit-đèn OSRAM (Kosslick) (A4), TiO_2 - đèn OSRAM (Kosslick) (A6), Ag-TiO_2 -đèn OSRAM (Kosslick) (A5), 20mg vật liệu/200ml



Hình 12. Hiệu suất ức chế khuẩn lạc EC được xử lý bằng các vật liệu: Mẫu ban đầu của dung dịch nhiễm khuẩn (A5), Inmenit - đèn LED (A7), TiO_2 - đèn LED (A8), Ag-TiO_2 - đèn LED (A9), Inmenit - đèn OSRAM (Kosslick) (A4), TiO_2 - đèn OSRAM (Kosslick) (A6), Ag-TiO_2 -đèn OSRAM (Kosslick) (A5), 20mg vật liệu/200ml

4. KẾT LUẬN

Các vật liệu ilmenite FeTiO_3 từ nguồn khoáng sản Việt Nam cũng như các vật liệu TiO_2 (KA100) của Hàn Quốc, Ag/TiO_2 tổng hợp tại nghiên cứu này, đều đã thể hiện hoạt tính quang xúc tác - khử chọn lọc để chuyển hóa các dạng nitrogen độc hại NH_3/NO_2 và NO_3 dưới ánh sáng đèn LED (không có tia UV) và ánh sáng mặt trời (có tia UV). Độ chọn lọc cao phản ứng quang xúc tác chuyển hóa NH_3/NO_2 và NO_3 trong nước ngọt và nước mặn theo hướng tạo thành dạng nitơ N_2 phụ thuộc vào bản chất vật liệu, bước sóng ánh sáng và cường độ chiếu xạ. Khi sử dụng ánh sáng đèn LED (9400 Lux) không có ánh sáng UV thì chiều hướng phản ứng khử chủ yếu tạo thành N_2 nhiều hơn so với khi dùng ánh sáng mặt trời có tia UV (40000 lux / UV 880mW/cm²). Việc sử dụng chất khử Axit xitric như là chất cho điện tử và khử các lỗ trống quang sinh, đảm bảo thân thiện môi trường đối với động vật thủy sinh và an toàn môi trường nước nuôi trồng thủy sản.

Vật liệu quang xúc tác ilmenit (FeTiO_3) hoàn nguyên từ khoáng sản Việt Nam đã thể hiện hoạt tính quang xúc tác - khử cao để xử lý các dạng nitrogen trong môi trường nước ngọt và nước mặn của ao nuôi tôm thực tế, đặc biệt khi dùng ánh sáng đèn LED sẽ cho độ chọn lọc N_2 cao, tiết kiệm năng lượng, giảm năng lượng điện tiêu thụ và tăng tuổi thọ nguồn chiếu sáng. Dung lượng khử nitrit NO_2 đạt 22,5mg/g, nitrat NO_3 là 550mg/g dưới ánh sáng mặt trời (cường độ 880μW/cm²); và tương ứng khử nitrit đạt 10mg/g, nitrat là 220mg/g dưới ánh sáng đèn LED (cường độ 9400 Lux) trên vật liệu quang xúc tác Ag/TiO_2 .

Quá trình quang xúc tác - khử đồng thời đã bất hoạt và diệt vi khuẩn *Coli* / *coliforms* (EC) đạt 90% với liều lượng 0,1g/l trong thời gian xử lý 24 giờ đã chứng tỏ công nghệ có nhiều ưu điểm có tiềm năng ứng dụng cao trong xử lý môi trường nước nuôi trồng thủy hải sản.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được ủng hộ bởi Chương trình hỗ trợ hoạt động nghiên cứu khoa học cho nghiên cứu viên cao cấp, mã số NCVCC 06./22-22 - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ha Phuong Long, Nguyen Thi Nhan, Nguyen Thi Thu An, Cao Dinh Thanh, Nguyen Huy Cuong, Nguyen Duc Hai, Vu Minh Tan, Tran Duc Dai, Nguyen Thi Tuyet, Tran Thi My Duyen, Hoang Tung Duong, Nguyen Dinh Tuyen, 2020. *Preparation of solar photocatalyst based on multi oxides containing CeO₂/La₂O₃ from Vietnam rare earth ores and their antibacterial activities for vibrio parahaemolyticus, staphylococcus aureus in aquatic/agriculture environment*. Journal of Science and Technology, Hanoi University of Industry, Vol. 56 - No. 6, 123-129
- [2]. Nguyen Thi Nhan, Ha Phuong Long, Nguyen Thi Thu An, Vu Duy Hien, Dao Ngoc Nhiem, Dang Thi Thom, Phan Do Hung, Pham Van Thiem, Cao Dinh Thanh, Nguyen Huy Cuong, Nguyen Dinh Tuyen, 2021. Study on preparation of multi-oxide photocatalysts containing CeO₂/La₂O₃ from Vietnamese rare earths to treat ammonium, phosphate and bacterial contamination in To Lich river water. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 10 - special issue 1, 373-381.
- [3]. José Antonio Casas De Pedro, Patricia García Muñoz, Gema Pliego Rodríguez, Juan Antonio Zazo Martínez, Juan José Rodríguez Jiménez, 2016. *Method for eliminating nitrates from water using photocatalytic reduction*. Universidad Autónoma de Madrid.
- [4]. Ting Yang, Kyle Doudrick, Paul Westerhoff, 2013. *Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine*. HHS Public Access, 47(3): 1299-1307.
- [5]. Wenliang Gao, Ruicai Jin, Jixin Chen, Xinxin Guan, Haisheng Zeng, Fuxiang Zhang, Naijia Guan, 2004. *Titanium-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate*. Catalysis Today 90 (2004) 331-336,
- [6]. Fuxiang Zhang, Yong Pi, Jie Cui, Yali Yang, Xiu Zhang, Naijia Guan, 2007. *Unexpected Selective Photocatalytic Reduction of Nitrite to Nitrogen on Silver-Doped Titanium Dioxide*. J Phys. Chem., 111, 3756-3761.
- [7]. Mufei Yue, RongWang, Nana Cheng, Rihong Cong, Wenliang Gao, Tao Yang, 2016. *ZnCr₂S₄: Highly effective photocatalyst converting nitrate into N₂ without over-reduction under both UV and pure visible light*. Scientific Reports.
- [8]. S. Rengaraj, X. Z. Li, 2007. *Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger*. Chemosphere 66(5):930-8.
- [9]. James A. Anderson, 2017. *Metal-promoted titania photocatalysis for destruction of nitrates and organics from aqueous environments*. The Royal Society.
- [10]. Kyle Doudrick, Oihane Monzón, Alex Mangonon, Kiril Hristovski, Paul Westerhoff, 2012. *Nitrate Reduction in Water Using Commercial Titanium Dioxide Photocatalysts (P25, P90, and Hombikat UV100)*. Journal of environmental engineering, 138:852-861.
- [11]. Sara Goldstein, David Behar, Tijana Rajh, Joseph Rabani, Nitric Oxide Reduction to Ammonia by TiO₂ Electrons in Colloid Solution via Consecutive One-Electron Transfer Steps. J. Phys. Chem., 119, 12, 2760-2769.
- [12]. Juan A. Zazo, P. García-Muñoz, G. Pliego, Jefferson E. Silveira, P. Jaffe, Jose A. Casasa, 2020. Selective reduction of nitrate to N₂ using ilmenite as a low cost photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental 273.

[13]. José Antonio Casas De Pedro, Patricia García Muñoz, Gema Pliego Rodríguez, Juan Antonio Zazo Martínez, Juan José Rodríguez Jiménez, 2016. *Method for eliminating nitrates from water using photocatalytic reduction*. Patent WO2016203082A1.

[14]. Jefferson E. Silveira, Alyson R. Ribeiro, Jaime Carbajosa, Gema Pliego, Juan A. Zazo, 2021. *The photocatalytic reduction of NO₃ - to N₂ with ilmenite (FeTiO₃): Effects of groundwater matrix*. Water Research, Vol. 200, 117250.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Dinh Tuyen¹, Nguyen Ngoc Tuan¹, Nguyen Quang An¹, Nguyen Quyet Tien¹, Nguyen Thi Thu An², Nguyen Huy Cuong³, Phan Duc Le³, Nguyen Thi Thuc Anh³, Dinh Van Thanh³, Cao Dinh Thanh³, Le Thi Trang³, Nguyen Van Dan³

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

²Institute of Biotechnology, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

³Institute of Applied Geology and Minerals, Vietnam