

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



**Lê Quang Vinh**

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHẤT KHÁNG SINH NORFLOXACIN TRONG  
MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU  $TiO_2$  TRÊN NỀN KHOÁNG  
VERMICULITE**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ  
MÔI TRƯỜNG**

**LÊ QUANG VINH**

**KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**2026**

**Hà Nội - 2026**

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



**Lê Quang Vinh**

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHẤT KHÁNG SINH NORFLOXACIN TRONG  
MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU  $TiO_2$  TRÊN NỀN KHOÁNG  
VERMICULITE**


**LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM  
VÀ MÔI TRƯỜNG**

**Ngành: Kỹ thuật môi trường**

**Mã số: 8 52 03 20**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC**

1. TS Lưu Văn Huyền 

2. GS.TS Nguyễn Thị Huệ 

**Hà Nội - 2026**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi, được thực hiện tại Phòng Nghiên cứu và Phát triển, Viện khoa học công nghệ năng lượng và môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, dưới sự hướng dẫn của GS.TS. Nguyễn Thị Huệ, TS Lưu Văn Huyền. Các kết quả trình bày trong luận văn là trung thực, khách quan và chưa từng được công bố trên bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày 27 tháng 05 năm 2026

Học viên



Lê Quang Vinh

## LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành được Luận văn này, trước tiên tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới GS.TS.NCVCC Nguyễn Thị Huệ và TS. Lưu Văn Huyền đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình thực hiện Luận văn. Tôi xin chân thành cảm ơn đề tài mã số NVCC 31.02/24-25 do GS.TS. NCVCC Nguyễn Thị Huệ chủ nhiệm đã hỗ trợ tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi cũng gửi lời cảm ơn tới tập thể cán bộ Phòng Nghiên cứu và phát triển, Viện khoa học công nghệ năng lượng và môi trường, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ và tạo điều kiện để cho tôi hoàn thành báo cáo này.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến các quý thầy/cô trong Khoa công nghệ Môi trường và năng lượng - Học viện Khoa học và Công nghệ đã giảng dạy và trang bị cho học viên những kiến thức quý giá trong quá trình học tập.

Cuối cùng, tôi bày tỏ lòng cảm ơn tới đồng nghiệp Viện Khoa học vật liệu luôn tạo điều kiện và toàn thể gia đình, người thân, ủng hộ tôi trong suốt quá trình thực hiện Luận văn của mình.

Hà Nội, ngày 27 tháng 05 năm 2026

Học viên



Lê Quang Vinh

## MỤC LỤC

DANH MỤC HÌNH .....	i
DANH MỤC BẢNG.....	iii
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT .....	iv
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	4
1.1. Giới thiệu về kháng sinh Norfloxacin .....	4
1.1.1 Ô nhiễm kháng sinh NOR trong môi trường nước mặt .....	6
1.1.1.1. Ô nhiễm kháng sinh tại một số khu vực trên thế giới.....	6
1.1.1.2. Tình hình ô nhiễm kháng sinh NOR tại Việt Nam .....	8
1.2. Khoáng Vermiculite và các ứng dụng phổ biến.....	12
1.2.1. Nguồn gốc hình thành khoáng VER .....	12
1.2.2. Các ứng dụng phổ biến của khoáng VER.....	13
1.3. Các phương pháp loại bỏ dư lượng kháng sinh .....	15
1.3.1. Phương pháp hấp phụ.....	15
1.3.2. Phương pháp sinh học .....	16
1.3.3. Loại bỏ dư lượng kháng sinh bằng quá trình ô xy hóa tiên tiến .....	16
1.3.3.1. <i>Phân hủy kháng sinh bằng Ozon/tia cực tím</i> .....	17
1.3.3.2. <i>Oxy hóa bằng tác nhân Fenton</i> .....	17
1.4. Vật liệu quang xúc tác TiO <sub>2</sub> và ứng dụng trong xử lý môi trường .....	19
1.4.1. Cơ chế quang xúc tác .....	19
1.4.2. Cấu trúc tinh thể của TiO <sub>2</sub> .....	20
1.4.3. Cơ chế phân hủy chất ô nhiễm của TiO <sub>2</sub> .....	21
1.4.4. Ứng dụng quang xúc tác TiO <sub>2</sub> trong xử lý môi trường.....	24
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	26
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	26
2.2. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu .....	26
2.2.1 Hóa chất dùng trong nghiên cứu .....	26
2.2.2. Dụng cụ làm thực nghiệm.....	27
2.2.3. Thiết bị để tổng hợp, đánh giá tính chất vật liệu, và phân tích kháng sinh .....	27
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	27
2.3.1. Phương pháp phân tích kháng sinh .....	27

2.3.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu .....	28
2.4. Quy trình thực nghiệm và đánh giá hoạt tính quang xúc tác .....	30
2.4.1. Hoạt hoá bề mặt VER bằng axit.....	30
2.4.2. Tạo dung dịch sol TiO <sub>2</sub> .....	31
2.4.3. Phủ sol TiO <sub>2</sub> và (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> lên vật liệu VER .....	31
2.4.4. Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu .....	32
2.4.5. Chuẩn bị mẫu phân tích Norfloxacin .....	33
2.4.6. Phương pháp đánh giá tính chất của vật liệu .....	33
2.4.7. Phương pháp xử lý số liệu.....	36
<b>CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>37</b>
3.1. Nghiên cứu tính chất bề mặt của VER ban đầu .....	37
3.2. Nghiên cứu biến tính bề mặt VER bằng axit .....	38
3.2.1. Biến tính TiO <sub>2</sub> /VER bằng axit clohydric (HCl).....	38
3.2.2. Biến tính TiO <sub>2</sub> /VER bằng axit sulfuric (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	39
3.2.3. Biến tính TiO <sub>2</sub> /VER bằng axit nitric (HNO <sub>3</sub> ) .....	40
3.2.4. So sánh và lựa chọn tác nhân biến tính.....	42
3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa VER đến sự hình thành lớp phủ TiO <sub>2</sub> .....	43
3.3.1. Kết quả đánh giá bằng SEM theo thời gian hoạt hóa.....	43
3.3.2. Kết quả phân tích XRD theo thời gian hoạt hóa .....	44
3.3.3. Kết quả đo thế Zeta của các mẫu TiO <sub>2</sub> /VER.....	46
3.4. Nghiên cứu pha tạp đồng thời Fe,Co vào mạng tinh thể TiO <sub>2</sub> .....	47
3.4.1. Nghiên cứu cấu trúc tinh thể của hệ vật liệu.....	48
3.4.2. Nghiên cứu cấu trúc hình thái của hệ vật liệu.....	49
3.4.3. Nghiên cứu diện tích bề mặt riêng của hệ vật liệu.....	50
3.4.4. Nghiên cứu hấp thụ ánh sáng của hệ vật liệu.....	52
3.5. Nghiên cứu loại bỏ kháng sinh NOR của vật liệu (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER .....	53
3.5.1. Kết quả đánh giá tính chất quang xúc tác của vật liệu (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER_HNO <sub>3</sub> với tỉ lệ pha tạp khác nhau .....	53
3.5.2. Kết quả đánh giá tính chất quang xúc tác của vật liệu (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER khi VER được biến tính trong cả 3 axit HCl 3M, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M và HNO <sub>3</sub> 3M .....	55
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>57</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>58</b>

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Quá trình lan truyền chất kháng sinh trong môi trường nước mặt.....	7
Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của VER .....	12
Hình 1.3. Khoáng VER sau khi phân cấp .....	13
Hình 1.4. Cấu trúc tinh thể của TiO <sub>2</sub> trong 3 dạng thù hình .....	20
Hình 1.5. Cơ chế quang xúc tác phân huỷ chất ô nhiễm của TiO <sub>2</sub> .....	21
Hình 2.1. Sơ đồ biến tính vật liệu (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER .....	29
Hình 2.2. Sơ đồ thí nghiệm xử lý NOR bằng vật liệu quang xúc tác .....	32
Hình 2.3. Đường chuẩn kháng sinh NOR .....	33
Hình 3.1. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu VER ban đầu.....	37
Hình 3.2. Giảm đồ XRD của vật liệu TiO <sub>2</sub> /VER được biến tính bằng HCl 1M và 3M .....	38
Hình 3.3. Ảnh SEM của TiO <sub>2</sub> /VER_HCl 1M và TiO <sub>2</sub> /VER_HCl 3M.....	39
Hình 3.4. Nhiễu xạ tia X của mẫu TiO <sub>2</sub> /VER_H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M và 3M .....	40
Hình 3.5. Ảnh SEM : TiO <sub>2</sub> /VER_H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M (trái)    TiO <sub>2</sub> /VER_H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M (phải) ..	40
Hình 3.6. Nhiễu xạ tia X của mẫu TiO <sub>2</sub> /VER_HNO <sub>3</sub> 1M và 3M.....	41
Hình 3.8. Ảnh hiển vi điện tử quét TiO <sub>2</sub> /VER_24h.....	43
Hình 3.9. Ảnh hiển vi điện tử quét mẫu TiO <sub>2</sub> /VER_36h.....	44
Hình 3.10a. Nhiễu xạ tia X của mẫu TiO <sub>2</sub> /VER nhúng trong HNO <sub>3</sub> 3M thời gian 24h.....	45
Hình 3.10b. Nhiễu xạ tia X của mẫu TiO <sub>2</sub> /VER ngâm trong HNO <sub>3</sub> 3M thời gian 36h.....	45
Hình 3.11. Nhiễu xạ tia X của mẫu TiO <sub>2</sub> /VER ngâm trong H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M thời gian 24h.....	46
Hình 3.12. Nhiễu xạ tia X của mẫu TiO <sub>2</sub> /VER ngâm trong H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M thời gian 36h.....	46
Hình 3.13. Nhiễu xạ tia X của các mẫu: (a), (b), (c),(d),(e).....	48
Hình 3.14. Nhiễu xạ tia X các mẫu (a) TiO <sub>2</sub> /VER; (b) (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER 2%; (c) (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER 4% và (d) (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER 6% .....	49
Hình 3.15. Hiển vi điện tử quét và phổ EDS .....	50
Hình 3.16. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N <sub>2</sub> .....	51
Hình 3.17. Phổ UV-vis (trái) và đồ thị Tauc (phải).....	52

Hình 3.18. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu VER thô .....	54
Hình 3.19. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu $0,06(\text{Fe},\text{Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$ ...	54
Hình 3.20. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu $0,04(\text{Fe},\text{Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$ ...	55
Hình 3.21. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu $0,02(\text{Fe},\text{Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$ ...	55
Hình 3.22. Hiệu quả phân hủy quang xúc tác của NOR.....	56

**DANH MỤC BẢNG**

Bảng 3.1 So sánh ảnh hưởng của các axit biến tính đến vật liệu TiO <sub>2</sub> /VER.....	42
Bảng 3.2. Giá trị thế Zeta của TiO <sub>2</sub> /VER và TiO <sub>2</sub> /VER biến tính trong axit HNO <sub>3</sub> ...	47
Bảng 3.3. Thành phần nguyên tố của mẫu (Fe,Co)_TiO <sub>2</sub> /VER.....	49
Bảng 3.4. Các đặc trưng bề mặt và thông số zeta của vật liệu.....	51

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AOPs	Advanced Oxidation Processes	Quá trình oxy hóa nâng cao
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Brunauer-Emmett-Teller
EDS	Energy dispersive X-ray	Tán xạ năng lượng tia X
HPLC	High Performance Liquid Chromatogram	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Liên minh quốc tế về hóa học cơ sở và ứng dụng
CB	Conduction band	Vùng dẫn
VB	Valence band	Vùng hoá trị
Eg	Energy gap	Năng lượng vùng cấm
NOR	Norfloxacin	Norfloxacin
$h^+$	Hole	Lỗ trống
$\theta$	X- diffraction angle (Theta)	Góc nhiễu xạ tia X
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SAs	Sulfonamides	Nhóm kháng sinh sulfonamide
SMX	Sulfamethoxazole	Sulfamethoxazole
SMZ	Sulfamethazine	Sulfamethazine
TRI	Trimethoprim	Trimethoprim
TTiP	Titanium Tetraisopropoxide	Titanium Tetraisopropoxide
UV-vis	Ultraviolet-Visible	Bức xạ tử ngoại - khả kiến
UV	Ultraviolet	Tia cực tím
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
VER	Vermiculite	Vermiculite
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	Thư viện chuẩn dùng để nhận diện vật liệu trong XRD bằng cách so khớp các đỉnh nhiễu xạ.

## MỞ ĐẦU

Sự tồn dư kháng sinh trong môi trường thủy sinh trở thành một vấn đề môi trường đáng quan tâm do khả năng tồn tại lâu dài, ức chế các quá trình phân hủy hợp chất hữu cơ trong môi trường và sinh vật dưới nước. Tạo điều kiện thuận lợi cho phát sinh và lan truyền vi khuẩn kháng thuốc, tác động đến cân bằng hệ sinh thái, tiềm ẩn nguy cơ đối với sức khỏe con người. Có khoảng 45 - 62% lượng kháng sinh (người, động vật) bị đào thải qua con đường bài tiết vào nước thải, nước rỉ rác, chất thải dược phẩm, phân chuồng hoặc trong sản phẩm nông nghiệp góp phần gia tăng nhiễm nguồn nước. Dư lượng thuốc kháng sinh không chỉ tồn tại trong nước thải bệnh viện mà còn tìm thấy cả trong trạm xử lý nước ăn uống, nước thải nhà máy sản xuất thuốc, nước nuôi trồng tôm, cá ... Các nhóm kháng sinh thường được sử dụng trong điều trị bệnh chủ yếu gồm quinolone, macrolid, sulfonamid, beta-lactam, tetracyclin. Trong đó, có norfloxacin thuộc nhóm quinolone thường được dùng trong nuôi trồng thủy sản. Do vậy, cần thiết có các nghiên cứu chuyên môn về các loại kháng sinh có trong nước mặt và các biện pháp giảm thiểu hoặc xử lý chúng.

Các công nghệ oxy hóa nâng cao-AOPs, điển hình như ozon hóa và quang xúc tác, đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy. Trong những năm gần đây, quang xúc tác sử dụng vật liệu nano titan dioxit ( $\text{TiO}_2$ ) được xem là một hướng nghiên cứu tiềm năng nhờ khả năng tạo ra các gốc oxy hóa mạnh như  $\bullet\text{OH}$  dưới tác dụng của ánh sáng thích hợp. Các gốc oxy hóa này có khả năng phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước, đồng thời góp phần tiêu diệt vi khuẩn và vi-rút gây bệnh hiệu quả.

Vermiculite (viết tắt là VER) có pH trung tính, rất nhẹ, độ xốp lớn, chứa nhiều khoáng nhôm, magie và giữ nước cao. Tuy nhiên bề mặt Ver khá nhẵn nên việc tẩm phủ các chất lên bề mặt rất khó khăn, việc biến tính bề mặt để tẩm phủ được  $\text{TiO}_2$  là cần thiết. Vật liệu  $\text{TiO}_2$  phủ trên VER được tổng hợp bằng quá trình sol-gel có ưu điểm vừa có khả năng hấp phụ, vừa có hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với một số vật liệu mang truyền thống như gốm, sứ, than hoạt tính và silica gel.

Mặc dù  $\text{TiO}_2$  là một trong những vật liệu quang xúc tác triển vọng trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước, nhưng vật liệu này vẫn tồn tại một số hạn chế. Do có độ rộng vùng cấm lớn ( $\sim 3,2$  eV đối với anatase),  $\text{TiO}_2$  chủ yếu hấp thụ bức xạ tử ngoại, trong khi vùng tử ngoại chỉ chiếm khoảng 5% phổ năng lượng mặt trời. Ngoài ra, sự tái kết hợp nhanh của cặp điện tử - lỗ trống quang sinh làm giảm hiệu quả quang xúc tác của vật liệu.

Để nâng cao hoạt tính quang xúc tác, nhiều phương pháp đã được nghiên cứu nhằm mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của  $\text{TiO}_2$  sang vùng khả kiến và hạn chế sự tái kết hợp của các hạt tải điện. Một số hướng cải tiến phổ biến gồm: (1) pha tạp kim loại hoặc phi kim nhằm thay đổi cấu trúc điện tử và tính chất bề mặt của vật liệu; (2) kết hợp  $\text{TiO}_2$  với các chất bán dẫn khác để tăng khả năng tách điện tích và mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng; (3) sử dụng các chất nhạy sáng để tăng cường khả năng hấp thụ quang. Trong đó, phương pháp pha tạp kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Ni, Ag hoặc Cu được quan tâm nhiều nhờ khả năng cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$ .

Trong nghiên cứu này, vật liệu  $\text{TiO}_2$  phủ trên VER biến tính axit được đồng pha tạp Fe và Co khắc phục hạn chế của  $\text{TiO}_2$  tinh khiết như vùng cấm lớn và hạn chế tái kết hợp điện tử - lỗ trống, từ đó tăng hấp thụ ánh sáng khả kiến và hiệu quả quang xúc tác. Nghiên cứu kế thừa các công bố trước của Nguyễn Thị Huệ và cộng sự [26,27,31,36] về tổng hợp  $\text{TiO}_2$  bằng phương pháp sol-gel, hoạt hóa vật liệu mang bằng axit và biến tính  $\text{TiO}_2$  bằng ion kim loại chuyển tiếp nhằm nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Trên cơ sở đó, luận văn phát triển theo hướng đồng pha tạp Fe,Co trên nền VER hoạt hóa axit để kết hợp khả năng hấp phụ và quang xúc tác trong xử lý norfloxacin trong nước.

Chính vì những lí do như trên, luận văn “*Nghiên cứu, xử lý kháng sinh Norfloxacin trong môi trường nước bằng vật liệu  $\text{TiO}_2$  trên nền khoáng Vermiculite*” được thực hiện. Khi phủ  $\text{TiO}_2$  lên trên VER tạo ra vật liệu mới có rất nhẹ lơ lửng hoặc nổi được trên mặt nước, tạo cho vật liệu được tiếp xúc với môi trường không khí nhiều, vì thế càng làm tăng tính quang xúc tác của vật liệu.

Mục tiêu của luận văn là:

- Tổng hợp vật liệu  $\text{TiO}_2$  trên nền khoáng vermiculite (VER) có hoạt tính quang xúc tác cao.
- Khảo sát và đánh giá các đặc tính quang xúc tác của vật liệu thu được.

- Ứng dụng vật liệu đã chế tạo trong việc xử lý kháng sinh Norfloxacin trong môi trường nước mặt.

Nội dung nghiên cứu chính của luận văn bao gồm:

1/ Tiến hành nghiên cứu và biến tính khoáng vermiculite nhằm phù hợp với quá trình tẩm phủ  $\text{TiO}_2$ , sử dụng phương pháp xử lý bằng axit.

2/ Nghiên cứu tổng hợp vật liệu  $\text{TiO}_2$  trên nền VER, đồng thời phân tích các đặc trưng về cấu trúc và hình thái của vật liệu.

3/ Nghiên cứu quy trình chế tạo vật liệu  $\text{TiO}_2$  đồng pha tạp kim loại (Fe,Co) trên VER; đánh giá các đặc tính cấu trúc và hình thái tương ứng.

4/ Nghiên cứu hiệu quả phân hủy kháng sinh NOR của các vật liệu (Fe,Co)- $\text{TiO}_2$ /VER và  $\text{TiO}_2$ /VER được tổng hợp trong phòng thí nghiệm.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

### 1.1. Giới thiệu về kháng sinh Norfloxacin

Năm 1942, Waksman đã định nghĩa kháng sinh là các hợp chất có khả năng ức chế hoặc tiêu diệt vi khuẩn, phần lớn được tạo ra từ những vi sinh vật trong tự nhiên. Những chất này có ý nghĩa đặc biệt đối với y học hiện đại, góp phần giúp con người kiểm soát và điều trị hiệu quả nhiều bệnh truyền nhiễm nguy hiểm. Trong lĩnh vực chăn nuôi, kháng sinh không chỉ được sử dụng để phòng và chữa bệnh cho vật nuôi mà còn có thể hỗ trợ quá trình sinh trưởng và phát triển. Ngày nay, bên cạnh các kháng sinh có nguồn gốc tự nhiên, y học còn nghiên cứu và sản xuất nhiều hợp chất kháng khuẩn bằng phương pháp tổng hợp hóa học, tiêu biểu như nhóm Flouroquinolone.

Đặc điểm, tính chất vật lý của NOR:

NOR là một kháng sinh thuộc nhóm Quinolone, cụ thể là dẫn xuất Fluoroquinolone, có cấu trúc và đặc tính dược lý tương đồng với ciprofloxacin. Thuốc thể hiện tác dụng diệt khuẩn thông qua cơ chế ức chế các men (enzym) thiết yếu trong quá trình nhân đôi vật chất di truyền của vi khuẩn, bao gồm DNA gyrase và topoisomerase IV. Việc ức chế các men này làm gián đoạn quá trình sao chép và sửa chữa các phân tử mang thông tin di truyền (DNA), từ đó ngăn cản sự phân chia tế bào và dẫn đến tiêu diệt vi khuẩn.

NOR có phổ kháng khuẩn tương đối rộng, chủ yếu tác động lên các vi khuẩn hiếu khí gram âm và một số vi khuẩn gram dương. Trong lâm sàng, thuốc đặc biệt hiệu quả đối với các tác nhân thường gặp gây nhiễm khuẩn đường tiết niệu, điển hình như *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis* và *Staphylococcus saprophyticus*. Ngoài ra, norfloxacin còn có tác dụng đối với một số vi khuẩn khác như *Klebsiella spp.*, *Enterobacter spp.*, các chủng *Proteus* indol dương, *Pseudomonas aeruginosa* và *Streptococcus faecalis*.

Bên cạnh đó, NOR cũng thể hiện hoạt tính đối với một số vi khuẩn gây bệnh đường tiêu hóa, bao gồm *Salmonella spp.*, *Shigella spp.*, *Campylobacter spp.*, *Vibrio cholerae* và *Yersinia enterocolitica*. Thuốc còn có hiệu lực trên *Neisseria gonorrhoeae*, kể cả các chủng có khả năng sinh hoặc không sinh penicillinase.

Ngoài ứng dụng trong y học, NOR cũng được sử dụng trong chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản nhằm phòng và điều trị bệnh cho vật nuôi.

Về đặc tính lý - hóa, NOR tồn tại ở dạng tinh thể màu trắng đến vàng nhạt và nhạy với ánh sáng, do đó cần được bảo quản trong điều kiện thích hợp để duy trì độ ổn định. NOR có độ tan thấp trong nước và khó tan trong một số dung môi hữu cơ thông dụng như acetone hoặc ethanol 96%[1]. NOR có tên IUPAC là *1-ethyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid*. Một số tên thương mại phổ biến của NOR gồm Noroxin, Chibroxin, Floxenor, Norfloxin và Norxacin.

Công thức hóa học:  $C_{16}H_{18}FN_3O_3$

Công thức cấu tạo: 1-Ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinolinecarboxylic acid



Tính chất hóa lý: NOR có khối lượng phân tử là 319,33g/mol. Độ hòa tan: 280 (mg/L) tại 25°C; pKa1=6,22; pKa2 = 8,38 logKOW = -1,03.

NOR có thể được đưa vào cơ thể qua cả đường uống và đường tiêm tĩnh mạch, với khả năng hấp thu tương đối tốt. Khi sử dụng liều 400 mg bằng đường uống, nồng độ tối đa của thuốc trong huyết tương thường đạt được sau khoảng 1-2 giờ, với giá trị xấp xỉ 1,5 mg/L. Sự suy giảm chức năng thận không ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hấp thu của thuốc, tuy nhiên việc dùng thuốc cùng với thức ăn có thể làm chậm tốc độ hấp thu.

NOR có khả năng hấp thu tương đối tốt trong cơ thể và chỉ liên kết với protein huyết tương ở mức thấp (khoảng 14%). Sau khi hấp thu, thuốc được chuyển hóa một phần tại gan trước khi thải trừ khỏi cơ thể.

NOR được đào thải chủ yếu qua thận thông qua quá trình lọc cầu thận và bài tiết ở ống thận. Sau khi sử dụng bằng đường uống, thuốc có thể duy trì nồng độ kháng khuẩn trong nước tiểu trong khoảng 12 giờ. Thời gian bán thải của NOR trong huyết tương dao động khoảng 3-4 giờ ở người có chức năng thận

bình thường và có thể kéo dài ở bệnh nhân suy giảm chức năng thận. Ngoài ra, khoảng 30% liều dùng đường uống được đào thải qua phân.

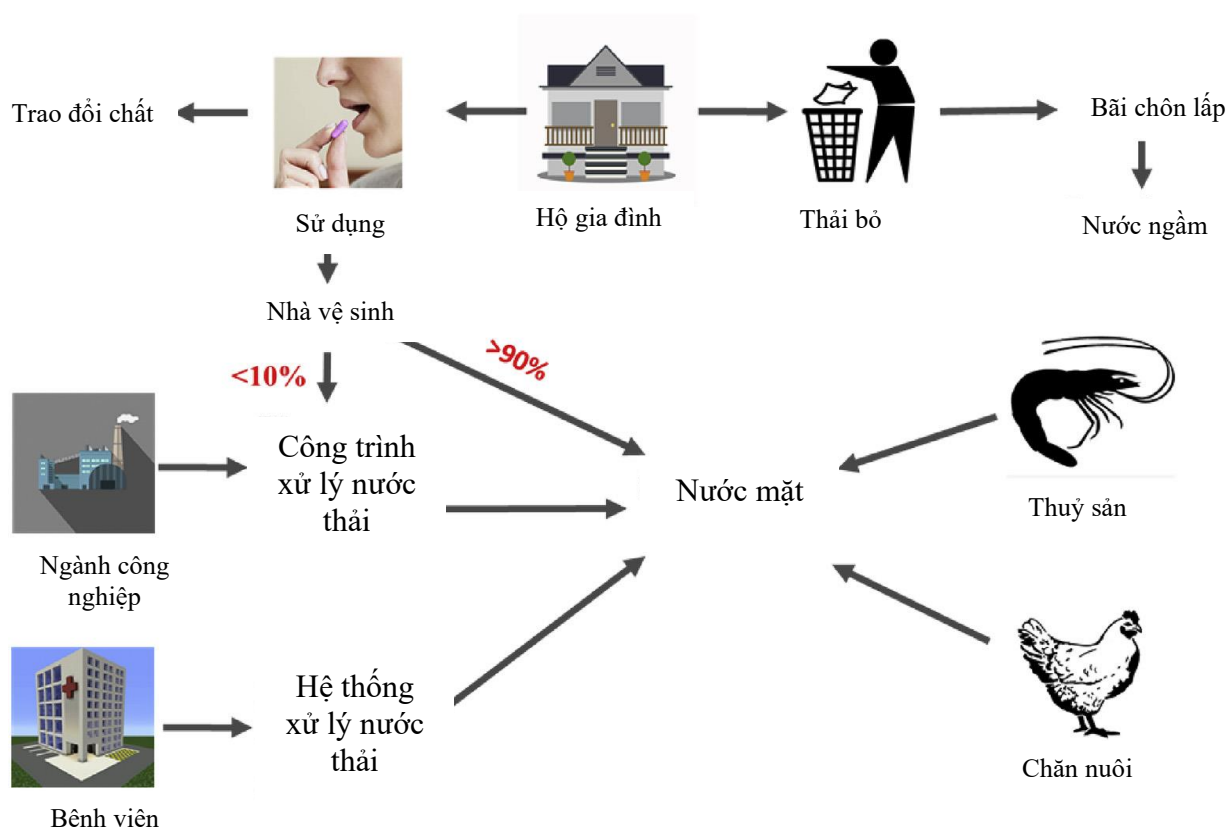
Do khả năng thải trừ qua nước tiểu và chất thải sinh hoạt, NOR có nguy cơ phát tán vào môi trường nước nếu không được xử lý hiệu quả, từ đó góp phần làm gia tăng tình trạng ô nhiễm kháng sinh trong môi trường.

### **1.1.1 Ô nhiễm kháng sinh NOR trong môi trường nước mặt**

Các hợp chất kháng sinh được chia thành các nhóm khác nhau dựa trên cấu trúc hóa học, nhưng nhiều nhóm có cơ chế tác dụng và phổ kháng khuẩn tương đồng. Việc tồn dư các hợp chất này trong nguồn nước đang trở thành mối quan tâm đáng kể, vì nó có thể thúc đẩy hiện tượng kháng thuốc và làm giảm hiệu quả điều trị của kháng sinh. Khi thuốc kháng sinh vào môi trường nước dưới các tác động dòng chảy, các hợp chất kháng sinh có thể ở trạng thái ổn định hay phân rã còn phụ thuộc vào độ ổn định khi tiếp xúc ánh sáng, khả năng liên kết với các bề mặt, tốc độ phân hủy sinh học và mức độ hòa tan trong môi trường nước.

#### *1.1.1.1. Ô nhiễm kháng sinh tại một số khu vực trên thế giới*

Hình 1.1 minh họa cơ chế phân tán và lan truyền các hợp chất kháng sinh trong môi trường nước mặt [2]. Ở một số quốc gia phát triển, nhờ áp dụng các hệ thống xử lý nước thải tiên tiến, phần lớn các hợp chất kháng sinh có thể được loại bỏ trước khi nước thải được xả ra các nguồn tiếp nhận. Tại những quốc gia này, nồng độ dư lượng kháng sinh trong nước mặt thường rất thấp, chỉ ở mức vài chục nanogram trên lít. Ví dụ, tại sông Arno ở miền Trung Italy và sông Po ở miền Bắc Italy, nồng độ các hợp chất kháng sinh được ghi nhận dưới 25,4 ng/L [3]; tại Mỹ, sông Cache La Poudre ghi nhận nồng độ dư lượng kháng sinh trong nước mặt dưới 17,9 ng/L [4]; vịnh Victoria tại Hồng Kông (nước biển) < 50 ng/L [5].



Hình 1.1. Quá trình lan truyền chất kháng sinh trong môi trường nước mặt

Tại lưu vực sông Mê Kông, kết quả nghiên cứu đã ghi nhận sự hiện diện của các hợp chất kháng sinh thuộc nhóm macrolides, sulfonamides và trimethoprim trong môi trường nước mặt cũng như nguồn nước thải từ chăn nuôi gia súc có nồng độ từ 15 ng/L đến 328 ng/L [6]. Tương tự, các nhóm kháng sinh trên đã đo được trong nước sông Huangpu, có nồng độ dưới 313 ng/L [7]; nước hồ Baiyangdian Trung Quốc, kháng sinh nhóm sulfonamide có nồng độ từ 0,86 đến 1563 ng/L [8].

Một số nghiên cứu tại cửa sông Seine (Pháp) đã phát hiện 15 hợp chất kháng sinh phân bố trong bốn nhóm là sulfonamides, nitroimidazoles, quinolones và diaminopyrimidines [9]. Trong nuôi thủy sản, một số loại kháng sinh được phát hiện trong các vùng nước tiếp nhận nước thải từ quá trình nuôi tôm, cá do chúng được sử dụng phổ biến. Chẳng hạn, việc sử dụng kháng sinh với tần suất cao trong nuôi trồng thủy sản không chỉ làm suy giảm chất lượng nước mà còn làm gia tăng ô nhiễm trầm tích, do các hợp chất này tích tụ cùng với quá trình lắng đọng của các hạt thức ăn dư thừa [10]. Những phát hiện này nhấn mạnh tác động của việc sử dụng kháng sinh đối với môi trường nước và trầm tích.

Tại Thái Lan, một số fluoroquinolone như ciprofloxacin và norfloxacin

không được phát hiện trong mẫu nước hồ tại Khon Kaen. Nhìn chung, nồng độ nhiều loại kháng sinh trong các nguồn nước tiếp nhận ở Thái Lan tương đối thấp, có thể liên quan đến hiệu quả của hệ thống xử lý nước thải [11].

Đối với các nhóm kháng sinh có độ linh động cao trong môi trường như sulfonamide (SAs), do khó bị phân hủy sinh học nên sau khi phát thải vào môi trường tự nhiên, chúng có xu hướng thấm xuống tầng nước ngầm hoặc theo dòng chảy lan truyền ra nguồn nước mặt. Ngược lại, các nhóm kháng sinh có khả năng hấp phụ mạnh như tetracycline và fluoroquinolone thường dễ tích tụ trong bùn, đất đáy hoặc trầm tích, đồng thời có thể bị phân hủy một phần trong môi trường [12,13].

Do không hấp thu hết vào cơ thể, các kháng sinh sử dụng cho người và động vật phần lớn được thải ra môi trường qua phân và nước tiểu, tồn tại cả dưới dạng chưa chuyển hóa lẫn đã chuyển hóa. Một số nghiên cứu cho thấy, khoảng 75% kháng sinh đường uống dùng cho gia súc, ít biến đổi, gần như giữ nguyên trong chất thải, với tỷ lệ cụ thể: tetracycline 70-80%, incosamide 65% và macrolides dao động từ 60-90% [14,15].

#### *1.1.1.2. Tình hình ô nhiễm kháng sinh NOR tại Việt Nam*

Hiện nay, các loại kháng sinh được sử dụng rộng rãi trong y học, thú y và nuôi trồng thủy sản nhằm phòng ngừa và điều trị bệnh. Cùng với sự phát triển kinh tế - xã hội, nhu cầu sử dụng kháng sinh tại Việt Nam ngày càng gia tăng, không chỉ trong chăm sóc sức khỏe con người mà còn trong chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản nhằm hỗ trợ phòng bệnh và thúc đẩy tăng trưởng vật nuôi.

Việc sử dụng kháng sinh với quy mô lớn đã làm gia tăng nguy cơ phát tán dư lượng dược phẩm vào môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Trong những thập kỷ gần đây, ô nhiễm kháng sinh đã trở thành vấn đề đáng quan tâm do khả năng tồn lưu lâu dài và nguy cơ hình thành vi khuẩn kháng kháng sinh.

Norfloxacin (NOR) là một kháng sinh thuộc nhóm fluoroquinolone thế hệ thứ hai, được sử dụng phổ biến trong điều trị lâm sàng, thú y và nuôi trồng thủy sản. Fluoroquinolone là nhóm kháng sinh tổng hợp có hoạt tính kháng khuẩn mạnh, thường được sử dụng rộng rãi trong chăm sóc vật nuôi và thủy sản do hiệu quả điều trị cao và phổ kháng khuẩn rộng.

Theo đánh giá của Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên Hiệp Quốc, Việt Nam là một trong những quốc gia có sản lượng thủy sản lớn trên thế giới. Nuôi trồng thủy sản không chỉ đóng vai trò quan trọng trong phát triển kinh tế

mà còn góp phần tạo sinh kế và hỗ trợ xóa đói giảm nghèo tại nhiều địa phương. Tuy nhiên, việc sử dụng kháng sinh trong lĩnh vực này vẫn còn tồn tại nhiều hạn chế, trong khi hệ thống thu gom và xử lý nước thải sinh hoạt, y tế và chăn nuôi ở nhiều khu vực chưa hoàn thiện. Điều này làm gia tăng nguy cơ phát tán dư lượng kháng sinh vào môi trường nước, góp phần hình thành vi khuẩn kháng thuốc và gây tồn dư kháng sinh trong thủy sản.

Tại nhiều quốc gia châu Á, các nhóm kháng sinh như quinolone, sulfadiazine và trimethoprim được sử dụng khá phổ biến trong hoạt động nuôi thủy sản. Ở Việt Nam, năm nhóm kháng sinh được sử dụng chủ yếu gồm: (1) fluoroquinolone như levofloxacin, enrofloxacin, norfloxacin, ciprofloxacin và axit oxolinic; (2) sulfonamide như sulfamethoxazole và sulfadiazine; (3) tetracycline như oxytetracycline; (4) diaminopyrimidine như trimethoprim và ormethoprim; và (5) các hợp chất khác như griseofulvin và rifampicin[16]. Trong lĩnh vực nuôi trồng thủy sản, có hơn 130 loại kháng sinh, (với 32 loại chuyên dùng cho nuôi tôm, 39 loại cho nuôi ấu trùng tôm) thì sự tồn dư của chúng trong môi trường nước là điều tất yếu.

Hệ thống chăn nuôi tổng hợp mang lại hiệu quả kinh tế đáng kể, tuy nhiên cũng tiềm ẩn nguy cơ gây ô nhiễm môi trường nước do sự phát tán dư lượng kháng sinh từ chất thải chăn nuôi. Theo nghiên cứu của Lê Hùng Anh và cộng sự tại huyện Bến Lức, tỉnh Long An, bốn loại kháng sinh thuộc nhóm quinolone vẫn được phát hiện trong môi trường nước mặt. Kết quả phân tích cho thấy mật độ E. coli tại 3 trong số 5 vị trí khảo sát vượt giới hạn cho phép theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT từ 4,8 đến 1860 lần. Tại kênh Ấp 2, các kháng sinh enrofloxacin, ciprofloxacin, norfloxacin và levofloxacin được phát hiện với nồng độ lần lượt là 3,3; 15,8; 1,5 và 1,1  $\mu\text{L/L}$ .

Hiện nay, một số bệnh viện trong nước đang áp dụng các công nghệ xử lý nước thải phổ biến như hệ thống hiếu khí truyền thống, bể phản ứng sinh học, và kết hợp bể kỵ khí/tự hoại với các quá trình xử lý hóa lý. Tuy nhiên, các công nghệ này vẫn tồn tại nhiều hạn chế như phát sinh lượng bùn thải lớn, hiệu quả loại bỏ nitơ chưa cao, và chưa được chứng minh có khả năng xử lý hiệu quả các hợp chất kháng sinh. Sau quá trình sử dụng trong điều trị, kháng sinh có thể đi vào môi trường thông qua nhiều con đường khác nhau, bao gồm chất thải bài tiết của bệnh nhân hoặc tồn dư trên các vật tư y tế như dụng cụ và băng gạc. Thực trạng này cho thấy hệ thống xử lý nước thải tại các cơ sở y tế và khu đô

thị hiện nay vẫn chưa đáp ứng đầy đủ yêu cầu kiểm soát ô nhiễm, dẫn đến nguy cơ tồn lưu kháng sinh trong môi trường nước mặt. Kết quả quan trắc cho thấy nồng độ kháng sinh NOR trong nước thải của một số bệnh viện tại Hà Nội có thể lên đến 15,2 µg/L [10]. Tại một số vị trí ở Hà Nội, kết quả phân tích mẫu nước tại các điểm đầu nguồn, trung lưu và cuối kênh thuộc hệ thống dẫn nước thải chính ra sông Hồng cho thấy sự hiện diện của các kháng sinh với nồng độ biến thiên như sau: SMX (612-4330 ng/L), SMZ (16,1-66,2 ng/L) và TRI (23-1808 ng/L) [17].

Theo một nghiên cứu khác về hàm lượng kháng sinh trong nước thải đã qua xử lý, bao gồm nguồn từ bệnh viện, cơ sở sản xuất dược phẩm và nước mặt tại các khu vực nuôi cá ở Hà Nội và Vĩnh Phúc, đã ghi nhận sự hiện diện của nhiều loại kháng sinh như ampicillin, cefuroxime, cefotaxime, clarithromycin, azithromycin, sulfamethoxazole, trimethoprim, ofloxacin, norfloxacin và ciprofloxacin trong tất cả các mẫu thu thập được. Đáng chú ý, nồng độ ciprofloxacin, ofloxacin, sulfamethoxazole và trimethoprim trong các mẫu nước thải sau xử lý lần lượt đạt 41 µg/L, 85 µg/L, 252 µg/L và 107 µg/L [18]. Mặc dù nhóm quinolone có nồng độ thấp hơn nhóm macrolide, nhưng một số hợp chất quinolone đã được phát hiện trong nước hồ, bao gồm enrofloxacin (49 ng/L), ciprofloxacin (162 ng/L), ofloxacin (255 ng/L), norfloxacin (41,1 ng/L) và lomefloxacin (25,3 ng/L) [19]. Khoảng 10 loại kháng sinh từ bốn nhóm - sulfonamide, quinolone, β-lactam và cephalosporin đã được phát hiện trong nước mặt. Trong số này, sulfonamide và quinolone là những nhóm xuất hiện phổ biến nhất tại khu vực Đồng bằng sông Cửu Long của Việt Nam [20].

Đối với khu vực nước sông Sài Gòn, nồng độ sulfamethoxazole (SMX) và trimethoprim (TMP) trong nước nhìn chung thấp, chỉ vượt 0,01 mg/L tại các điểm chịu tác động công nghiệp. SMX và TMP xuất hiện phổ biến, với mức thấp hơn sông Tô Lịch (0,585 mg/L), sông Lừ (1,09 mg/L) và sông Kim Ngưu (0,535 mg/L), nhưng cao hơn sông Sét (0,2 mg/L) và một số khu vực ở đồng bằng sông Cửu Long. Nồng độ kháng sinh dao động từ không phát hiện đến 869,3 ng/L (sulfamethoxazole, mùa khô), trong đó ciprofloxacin (188,2–226,2 ng/L), norfloxacin (207,8–230,0 ng/L), ofloxacin (192,6–220,0 ng/L) và sulfamethoxazole (313,5–364,2 ng/L) ghi nhận >100 ng/L. Phân bố kháng sinh tăng dần về hạ nguồn, với tần suất cao quanh 1500 ng/L, tương đương tổng nồng độ trung bình 1294–1486 ng/L. Điều kiện môi trường và mức độ

phân chia mực nước có thể ảnh hưởng đến nồng độ kháng sinh tồn tại trong môi trường nước giữa các vùng tiếp nhận trong lưu vực [21].

Nghiên cứu cho thấy tổng nồng độ kháng sinh trong nước thải đô thị tại Việt Nam ở mức cao hơn so với một số quốc gia Đông Nam Á khác, đạt khoảng 3220 ng/L. Trong khi đó, giá trị này tại Philippines và Indonesia thấp hơn đáng kể, lần lượt khoảng 1576 ng/L và 607 ng/L, phản ánh sự khác biệt về mức độ tồn lưu kháng sinh trong môi trường nước giữa các quốc gia [22].

### **Tóm lại:**

**Đối với y tế, chữa bệnh:** Sau khi được đưa vào cơ thể, các hợp chất kháng sinh có thể được bài tiết qua phân và nước tiểu, trong đó một tỷ lệ đáng kể vẫn tồn tại ở dạng chưa bị chuyển hóa, từ đó đi vào hệ thống nước thải. Trong quá trình xử lý, sự hiện diện của dư lượng kháng sinh có thể ức chế hoạt động của hệ vi sinh vật, làm gián đoạn quá trình oxy hóa sinh học và làm giảm hiệu quả xử lý các chất hữu cơ. Do đó, các hợp chất này có thể không được loại bỏ hoàn toàn, dẫn đến khả năng tồn lưu lâu dài trong nước thải y tế và tiếp tục phát tán vào các nguồn nước tiếp nhận.

**Đối với môi trường tự nhiên:** Trong quá trình xâm nhập ra ngoài môi trường, dư lượng kháng sinh không chỉ tồn tại ở dạng hòa tan mà còn có xu hướng chuyển dịch sang pha rắn và được giữ lại trong trầm tích đáy. Quá trình này chịu tác động của nhiều cơ chế tương tác khác nhau giữa phân tử kháng sinh và vật chất xung quanh, bao gồm: đặc tính bề mặt, mức độ phân cực của phân tử kháng sinh, và khả năng liên kết với các ion kim loại để hình thành các phức chất ổn định. Bên cạnh đó, các hợp chất hữu cơ có tính axit, điển hình là humic có trong bùn, có thể làm biến đổi cấu trúc bề mặt của trầm tích, dẫn đến thay đổi khả năng hấp phụ và cách thức tương tác của kháng sinh. Nhờ những tương tác phức tạp này, kháng sinh có thể bị giữ lại lâu dài, góp phần vào sự tích tụ dần trong trầm tích theo thời gian.

Như vậy trong môi trường thủy sinh, các yếu tố tự nhiên có thể tác động lên kháng sinh, khiến chúng biến đổi theo nhiều cơ chế khác nhau, chẳng hạn như phân hủy nhờ ánh sáng mặt trời, kết hợp với các chất khác trong môi trường, hoặc tích tụ trong tầng đáy, sinh vật thủy sinh, đồng thời tồn dư trong nước.

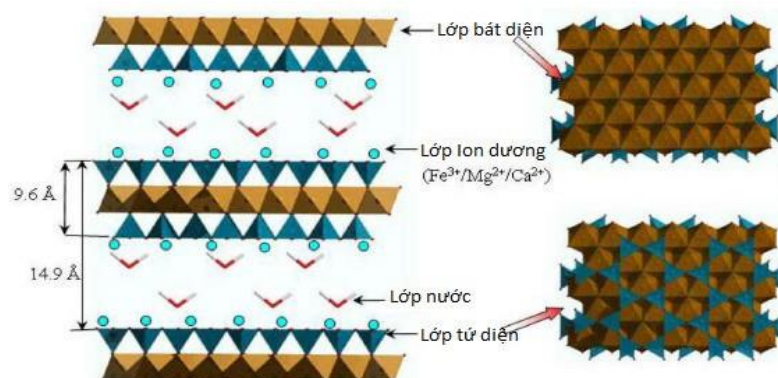
## 1.2. Khoáng Vermiculite và các ứng dụng phổ biến

### 1.2.1. Nguồn gốc hình thành khoáng VER

VER là một khoáng vật tự nhiên có cấu trúc dạng lớp, bề mặt sáng bóng và hình thái tương tự mica. Khoáng này được hình thành chủ yếu thông qua quá trình phong hóa và biến đổi của các khoáng vật biotit và phlogopit trong điều kiện địa chất thích hợp. VER có cấu trúc lớp điển hình của nhóm phyllosilicat, được tạo thành từ các tấm tứ diện silic ( $\text{SiO}_4$ ) và bát diện nhôm-magie liên kết với nhau.

Thành phần hóa học của vermiculite chủ yếu bao gồm  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  cùng với các oxit của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, sắt, mangan và kẽm. Khoáng vật này có kích thước hạt dao động trong khoảng vài micromet. Vermiculite thường được mô tả với công thức tổng quát  $\text{Mg}_x(\text{H}_2\text{O})[\text{Mg}_{3-x}(\text{AlSiO}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ , có khối lượng riêng khoảng 2,0-2,5 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Cấu trúc tinh thể cơ bản của VER được trình bày như Hình 1.2. Ở trạng thái chưa trương nở, vermiculite có màu nâu đen hoặc trắng, với kích thước hạt phổ biến từ 0,1-0,7 (mm) và 0,7-2 (mm).

Khi nung, vermiculite (VER) chuyển sang trạng thái trương nở với màu nâu vàng hoặc trắng bạc và có khối lượng riêng rất thấp. Dưới tác động nhiệt độ cao, nước liên lớp bị loại bỏ, khiến các lớp cấu trúc tách rời và có thể giãn nở đến khoảng 20–30 lần so với thể tích ban đầu. Ở dạng trương nở, VER trở nên nhẹ, xốp và có khả năng hấp phụ tốt. Tương tự các khoáng vật nhóm mica, cấu trúc lớp của vermiculite mang điện tích âm do sự thay thế đồng hình trong mạng tinh thể. Điện tích âm này được cân bằng bởi các cation trao đổi nằm giữa các lớp, tạo nên khả năng trao đổi ion đặc trưng của vật liệu. Nhờ đặc điểm này, VER thể hiện tính chất hấp phụ và trao đổi ion hiệu quả trong nhiều ứng dụng môi trường



Hình 1.2. Cấu trúc tinh thể của VER

Những biến đổi trong thành phần hóa học của vermiculite (VER) có thể dẫn đến sự thay đổi đáng kể về tính chất vật lý và hóa học của vật liệu. So với mica, vermiculite có mật độ điện tích lớp thấp hơn, tạo điều kiện cho sự giãn nở của các lớp cấu trúc và cho phép các cation trong vùng liên lớp có khả năng trao đổi và di chuyển tương đối dễ dàng.

Điện tích lớp của VER thường dao động trong khoảng 0,6-0,9 trên một đơn vị cấu trúc tinh thể, góp phần tạo nên khả năng trao đổi cation cao. Nhờ đặc điểm này, VER thể hiện ái lực mạnh đối với các cation hóa trị thấp, đặc biệt là các ion có bán kính hydrat hóa tương đối lớn như  $K^+$ ,  $NH_4^+$  và  $Cs^+$ . Các cation này có thể được giữ lại trong không gian liên lớp thông qua tương tác tĩnh điện, đồng thời liên kết với các phân tử nước trong trạng thái hydrat hóa, ảnh hưởng đến mức độ trương nở và tính ổn định cấu trúc của vật liệu.



*Hình 1.3. Khoáng VER sau khi phân cấp*

VER nở ra khi nung nóng đến  $700^{\circ}C$ . Mức độ giãn nở của VER phụ thuộc bởi các yếu tố gia nhiệt, thời gian giữ ở nhiệt độ cao nhất, độ ẩm, thành phần VER ban đầu. Màu sắc, thành phần, độ bóng của sau khi trương nở có liên quan đến vật liệu gốc của chúng. Hầu hết khi vermiculite giãn nở thường có màu vàng hoặc nâu, rất nhẹ.

### **1.2.2. Các ứng dụng phổ biến của khoáng VER**

Trong lĩnh vực dinh dưỡng vật nuôi, VER được ứng dụng như một phụ gia hỗ trợ nhằm cải thiện hiệu quả tiêu hóa và hấp thu dưỡng chất. VER trong khẩu phần có thể thúc đẩy quá trình chuyển hóa sinh học, qua đó nâng cao khả năng sử dụng các thành phần dinh dưỡng của thức ăn, năng suất và hiệu quả kinh tế trong chăn nuôi. Độ pH của VER là trung tính, duy trì ổn định hóa học của môi trường đất và hệ thống thủy canh trong quá trình canh tác. Ngược lại, các giá thể hữu cơ truyền thống như mùn hoặc tro trấu khi phân hủy có thể làm

tăng tính axit của đất và giải phóng các hợp chất polyphenol như tanin, vốn có khả năng ức chế sự sinh trưởng và phát triển của cây trồng. Hơn nữa, VER thể hiện khả năng giữ nước và lưu giữ dinh dưỡng vượt trội, đồng thời thúc đẩy sự hấp thu các nguyên tố đa lượng và vi lượng thiết yếu như nitơ, kali, canxi và magiê, góp phần tối ưu hóa chuyển hóa dinh dưỡng trong rễ. Những đặc tính này tạo điều kiện sinh lý thuận lợi cho sự phát triển hệ rễ ở cây con, tăng hiệu quả sinh trưởng của rau thủy canh, và cải thiện tỷ lệ thành công trong chiết cành cây con.

VER được khai thác trong nhiều ứng dụng của ngành ô tô, vật liệu này làm phụ gia tăng hiệu quả ma sát cho má phanh và cải thiện khả năng chịu nhiệt khi hoạt động. Trong gioăng cao su, VER gia tăng độ đàn hồi, độ bền và khả năng chống mài mòn. Ngoài ra, khi sử dụng trong sơn vỏ và lớp sơn mài, VER hỗ trợ nâng cao độ bền cơ học, khả năng chống trầy và giữ thẩm mỹ bề mặt lâu dài góp phần cải thiện hiệu suất kỹ thuật và kéo dài tuổi thọ các chi tiết ô tô.

Nhờ khả năng chống cháy, VER được sử dụng trong các ứng dụng chịu nhiệt cao, có thể lên đến 1000°C. Khi các sợi vải dệt chứa khoáng vermi được tăng cường bằng sợi thủy tinh và bổ sung một số tiền chất của chất kết dính, vật liệu không chỉ cải thiện độ bền kéo và khả năng chống mài mòn mà còn hạn chế bụi và cách nhiệt, giúp môi trường làm việc an toàn hơn. Với đặc tính độ thấm hút cao, trọng lượng nhẹ, không bị mục rữa, không bắt lửa, không mùi nên thích hợp cho việc chứa, vận chuyển và bảo quản hóa chất. Tạo lớp để giảm thiểu va đập, chống sốc trong các quy trình vận chuyển hóa chất, hàng dễ vỡ.

VER được sử dụng ở những vùng có khí hậu ẩm, làm chất độn trong tường ba lớp để ngăn ngôi nhà quá nóng. Nguyên liệu này được sử dụng hiệu quả làm vật liệu cách cho sàn và trần nhà, và được sản xuất ở dạng, tấm ép, ống, lớp lót.

Nhờ cấu trúc lớp, diện tích bề mặt tương đối lớn, độ xốp cao và khả năng trao đổi ion tốt, khoáng VER được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý nước thải và hấp phụ chất ô nhiễm [23,24]. VER có khả năng hấp phụ hiệu quả nhiều loại chất ô nhiễm như ion kim loại nặng, thuốc nhuộm hữu cơ, dầu mỡ, hợp chất hữu cơ khó phân hủy và kháng sinh trong môi trường nước [24].

Trong xử lý nước thải, VER được sử dụng như một vật liệu hấp phụ chi phí thấp nhằm loại bỏ các ion kim loại nặng như  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và  $Cr^{6+}$  nhờ khả năng trao đổi ion và hấp phụ bề mặt [25]. Ngoài ra, vật liệu này còn được

ứng dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm do có khả năng hấp phụ các hợp chất màu hữu cơ và giảm độ màu của nước thải [26].

Sau quá trình hoạt hóa bằng axit hoặc biến tính bề mặt, diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản của VER tăng lên đáng kể, góp phần nâng cao khả năng hấp phụ và hiệu quả xử lý ô nhiễm [27]. VER hoạt hóa được đánh giá là vật liệu tiềm năng trong xử lý các hợp chất hữu cơ bền vững và các chất ô nhiễm mới nổi như kháng sinh, thuốc bảo vệ thực vật và dư lượng dược phẩm trong nước [28].

Ngoài ra, VER còn được ứng dụng để hấp phụ dầu, hóa chất và dung môi hữu cơ trong các sự cố tràn dầu hoặc xử lý chất thải công nghiệp nhờ đặc tính nhẹ, xốp, không cháy và khả năng thấm hút cao [29]. Với giá thành tương đối thấp, nguồn nguyên liệu phong phú và khả năng tái sử dụng, VER được xem là vật liệu có nhiều tiềm năng ứng dụng trong công nghệ xử lý môi trường hiện nay.

### **1.3. Các phương pháp loại bỏ dư lượng kháng sinh**

Có nhiều cách để lý giải đường xâm nhập của kháng sinh vào môi trường nước, trên cơ sở đó có thể phân chia thành hai nhóm: kháng sinh dùng trong y học cho người và kháng sinh dùng trong thú y. Một số phương pháp để loại bỏ các dư lượng chất kháng sinh trong môi trường nước như: phương pháp hấp phụ, phương pháp sinh học và xử lý bằng quá trình ô xy hoá tiên tiến (Ozon/UV, quá trình Fenton, sử dụng hệ vật liệu quang xúc tác).

#### **1.3.1. Phương pháp hấp phụ**

Đây là một quy trình xử lý có thể loại bỏ nhiều dư lượng dược phẩm khi phát hiện trong nước thải. Một phần dư lượng kháng sinh trong nước có thể tự loại bỏ khi chúng bám lên bề mặt hạt rắn lơ lửng hoặc tích tụ tại giao diện pha. Theo thời gian, chúng lắng xuống trầm tích. Mặc dù diện tích bề mặt riêng lớn của vật liệu hấp phụ thường làm tăng dung lượng hấp phụ, chỉ số này mới chỉ cung cấp điều kiện cần. Hiệu quả thực sự của hấp phụ hóa học phụ thuộc vào tương tác đồng thời giữa kích thước phân tử chất bị hấp phụ, đường kính mao quản và lực liên kết giữa chất và vật liệu. Do đó, khả năng hấp phụ đối với các phân tử hữu cơ kích thước lớn sẽ bị hạn chế nếu mao quản quá nhỏ.

Hơn nữa, trong hệ dung dịch, sự hấp phụ kháng sinh bị ảnh hưởng đồng thời bởi lực tương tác tĩnh điện giữa vi sinh vật mang điện tích âm và các hợp chất mang điện tích dương. Bên cạnh đó, hiệu quả hấp phụ còn phụ thuộc vào

đặc tính phân cực của các chất. Khi các chất phân cực gắn kết với bề mặt phân cực, các chất không phân cực lại liên kết với bề mặt không phân cực. Ngoài ra, khả năng hình thành phức với kim loại của một số kháng sinh, chẳng hạn tetracycline và quinolones, góp phần nâng cao hiệu quả xử lý. Nhờ vậy, tetracycline có thể bị loại bỏ tới 75% khi đi qua hệ thống xử lý nước thải [30], quinolones có thể bị loại bỏ trên 75% ở quá trình bùn hoạt tính [10].

Như vậy, trong xử lý ô nhiễm nước, phương pháp hấp phụ nổi bật nhờ khả năng phân hủy các chất gây ô nhiễm, chi phí ban đầu vừa phải, thiết kế đơn giản, tính linh hoạt cao, hiệu quả xử lý vượt trội và thuận tiện khi vận hành. Tuy nhiên, nhược điểm của kỹ thuật này là quá trình hoàn nguyên vật liệu hấp phụ bằng giải hấp sẽ khó khăn. Hơn nữa, tiềm ẩn khả năng gây ô nhiễm môi trường thứ cấp khi phản ứng tới trạng thái cân bằng.

### 1.3.2. Phương pháp sinh học

Phương pháp sinh học được ứng dụng để xử lý và làm giảm hàm lượng kháng sinh trong nước thải thông qua hoạt động của các vi sinh vật. Những vi sinh vật này sử dụng các hợp chất hữu cơ làm nguồn dinh dưỡng, từ đó chuyển hóa chúng thành các sản phẩm đơn giản hơn. Trong hệ thống xử lý, quá trình lắng kết hợp với tách bùn giúp loại bỏ một phần các chất ô nhiễm ra khỏi nước. Theo thời gian, khi cơ chất bị phân giải, nồng độ các chất gây ô nhiễm giảm dần, trong khi lượng sinh khối vi sinh vật tăng lên. Tuy vậy, hiệu quả xử lý không giống nhau đối với mọi hợp chất, do một số chất có cấu trúc bền vững và khó bị phân hủy sinh học. Một số kết quả thực nghiệm chứng minh khả năng xử lý TRI, được loại bỏ bởi vi khuẩn nitrat hóa trong các hệ thống xử lý nước thải bằng cơ chế sinh học [24], nồng độ kháng sinh SMX trước xử lý là 490 ng/L và sau xử lý bằng phương pháp sinh học là 230 ng/L (Bắc Kinh, Trung Quốc) [32]. Như vậy, nếu chỉ sử dụng kỹ thuật sinh học đơn lẻ thì chưa thể loại bỏ triệt để dư lượng kháng sinh trong môi trường nước.

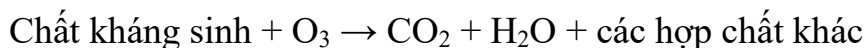
### 1.3.3. Loại bỏ dư lượng kháng sinh bằng quá trình ô xy hóa tiên tiến

Phương pháp oxy hóa tiên tiến được sử dụng nhằm xử lý triệt để những hợp chất khó phân hủy mà các kỹ thuật truyền thống không xử lý được, đồng thời thể hiện nhiều ưu điểm nổi bật. Mục tiêu chính của quá trình oxy hóa các chất ô nhiễm trong nước là thực hiện “*khoáng hóa*”, tức chuyển hóa các hợp chất hữu cơ thành những phân tử vô cơ đơn giản, không gây hại. Quá trình này diễn ra nhờ các gốc hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) được sinh ra trực tiếp tại chỗ (in situ) trong

quá trình xử lý. Gốc hydroxyl là một trong những chất oxi hóa mạnh nhất hiện nay, có khả năng phân giải hầu hết các hợp chất hữu cơ, kể cả những hợp chất khó phân hủy nhất, thành các sản phẩm vô cơ như CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O hoặc các hợp chất dễ phân hủy hơn như axit hữu cơ mạch ngắn và một số axit vô cơ. Kết quả từ nhiều nghiên cứu cho thấy oxy hóa tiên tiến hiệu quả trong việc loại bỏ kháng sinh khỏi môi trường nước.

#### 1.3.3.1. Phân hủy kháng sinh bằng Ozon/tia cực tím

Phương pháp chiếu tia cực tím kết hợp ozon để xử lý các hợp chất hữu cơ trong dung dịch hoặc dung môi, diễn ra theo cơ chế phản ứng hóa học sau:



Ozon khi kết hợp với tia cực tím cho hiệu quả oxy hóa cao hơn đối với các hợp chất vòng thơm. Nguyên nhân là do tia cực tím hỗ trợ cả quá trình oxy hóa trực tiếp và tạo ra các gốc tự do, làm tăng cường cơ chế oxy hóa gián tiếp.

Phương pháp này được đánh giá cao nhờ hệ thống thiết bị nhỏ gọn, chi phí vận hành tương đối thấp, giảm thiểu độc tính của chất thải sau xử lý và phân hủy nhanh. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý chủ yếu thể hiện rõ trong môi trường lỏng và khí, trong khi chi phí đầu tư ban đầu vẫn ở mức cao.

#### 1.3.3.2. Oxy hóa bằng tác nhân Fenton

Quá trình Fenton là một phương pháp xử lý các hợp chất hữu cơ, trong đó có dư lượng kháng sinh, dựa trên khả năng tạo ra các gốc hydroxyl rất mạnh. Trong hệ này, *hydro peroxit* (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kết hợp với ion sắt hai (Fe<sup>2+</sup>). Khi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiếp xúc với Fe<sup>2+</sup>, phản ứng xảy ra, tạo ra gốc hydroxyl (•OH) và chuyển Fe<sup>2+</sup> thành Fe<sup>3+</sup>. Gốc hydroxyl là một tác nhân oxy hóa cực mạnh, có khả năng phá vỡ cấu trúc của các hợp chất hữu cơ và loại bỏ chất ô nhiễm khỏi môi trường.

Để duy trì quá trình, Fe<sup>3+</sup> sau đó được tái sinh trở lại Fe<sup>2+</sup> thông qua phản ứng với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hình thành thêm các gốc tự do như HO<sub>2</sub>•, nhờ đó hệ phản ứng có thể tiếp tục tạo ra hydroxyl mà không cần bổ sung thêm sắt. Khi kết hợp với tia cực tím (UV), quá trình này càng được thúc đẩy: tia UV có khả năng khử Fe<sup>3+</sup> về Fe<sup>2+</sup> nhanh hơn và đồng thời tạo thêm gốc hydroxyl, tăng tốc độ phản ứng và nâng cao hiệu quả xử lý.

Phương pháp Fenton (kết hợp H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> với muối sắt (II)) có nhiều ưu điểm như sử dụng hóa chất phổ biến, chi phí tương đối thấp, ít độc hại và thuận tiện trong quá trình bảo quản, vận chuyển. Khi có mặt ion Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tạo ra các gốc

oxy hóa mạnh, giúp nâng cao hiệu quả xử lý so với việc dùng riêng lẻ, thậm chí có thể phân hủy triệt để các hợp chất hữu cơ thành CO<sub>2</sub>, nước và các dạng ion vô cơ. Nhờ đó, kỹ thuật này được ứng dụng trong xử lý nước mặt và nước thải.

Dù vậy, hạn chế đáng kể của quá trình là lượng hóa chất lớn, làm tăng chi phí vận hành. Vì thế, trong nhiều trường hợp, Fenton thường được sử dụng như một giai đoạn tiền xử lý, nhằm biến đổi các chất hữu cơ bền vững hoặc khó phân hủy sinh học thành những hợp chất dễ bị vi sinh vật phân giải hơn, qua đó hỗ trợ hiệu quả cho các bước xử lý sinh học tiếp theo.

#### *1.3.3.3. Sử dụng hiệu ứng quang xúc tác*

Hiệu ứng quang xúc tác là một kỹ thuật thuộc nhóm các quá trình oxi hóa tiên tiến, trong đó ánh sáng được sử dụng để kích hoạt các phản ứng hóa học. Trong những năm gần đây, phương pháp này ngày càng thể hiện vai trò quan trọng trong lĩnh vực xử lý nước. Việc tận dụng các vật liệu bán dẫn như chất xúc tác dưới tác động của ánh sáng đang trở thành một hướng nghiên cứu được quan tâm rộng rãi, nhờ khả năng xử lý ô nhiễm hiệu quả và tiềm năng thay thế cho nhiều phương pháp truyền thống. Khi vật liệu quang xúc tác hấp thụ bức xạ có năng lượng vượt quá năng lượng vùng cấm của chất đó, trong cấu trúc của nó sẽ xuất hiện các cặp electron và lỗ trống. Những hạt này sau đó di chuyển đến bề mặt và tham gia trao đổi electron với các chất đã được hấp phụ, với vật liệu bán dẫn đóng vai trò trung gian truyền điện tích. Cơ chế này giúp tăng đáng kể tốc độ phản ứng dưới tác dụng của ánh sáng. Đồng thời, nó thúc đẩy sự hình thành các chuỗi phản ứng mang tính oxi hóa - khử và tạo ra các tiểu phân trung gian có hoạt tính oxi hóa - khử cao khi được kích thích bởi nguồn sáng thích hợp, các phản ứng xảy ra theo chuỗi.

Phương pháp này còn mang lại những lợi thế như có thể thực hiện ở nhiệt độ và áp suất thường, tận dụng được cả ánh sáng nhân tạo lẫn ánh sáng tự nhiên, đồng thời không tạo ra chất độc hại trong quá trình xử lý.

Những chất xúc tác quang được nghiên cứu phần lớn là nhóm oxit kim loại chuyển tiếp như TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub>, ... được quan tâm trong nhiều nghiên cứu khoa học. Đáng chú ý, TiO<sub>2</sub> là một chất bán dẫn chất bán dẫn tiêu biểu và thu hút nhiều sự chú ý nhất.

Trong quá trình quang xúc tác, khi được chiếu sáng, vật liệu sẽ giải phóng các cặp điện tử - lỗ trống. Các hạt mang điện này tương tác và trao đổi điện tử với các phân tử đã hấp phụ thông qua vai trò trung gian của chất bán dẫn, dẫn

đến sự hình thành các gốc hydroxyl tự do ( $\bullet\text{OH}$ ). Các diễn biến quá trình như sau:

*Dưới tác động của bức xạ tử ngoại, một số hệ phản ứng có khả năng tạo ra gốc hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) thông qua các cơ chế khác nhau. Cụ thể,  $\text{H}_2\text{O}_2$  bị quang phân ở bước sóng khoảng 220 nm trong hệ UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  để sinh ra hai gốc  $\bullet\text{OH}$ . Tương tự, trong hệ UV/ $\text{O}_3$ , sự tương tác giữa  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{O}_3$  dưới bức xạ 253,7 nm cũng dẫn đến sự hình thành  $\bullet\text{OH}$ .*

*Đối với  $\text{TiO}_2$ , khi được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng lớn hơn 387,5 nm, vật liệu này tạo ra các cặp electron ( $e^-$ ) và lỗ trống ( $h^+$ ). Các lỗ trống sau đó phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}$  hoặc ion  $\text{OH}^-$ , tạo thành gốc hydroxyl tự do ( $\bullet\text{OH}$ ) kèm theo sự giải phóng ion  $\text{H}^+$ .*

Gốc  $\bullet\text{OH}$  sẽ tham gia vào phản ứng thứ cấp tạo ra quá trình xúc tác. Như vậy, phản ứng quang xúc tác chỉ diễn ra khi có sự kết hợp của hai yếu tố: vật liệu có khả năng xúc tác và nguồn ánh sáng kích thích.

Nguồn sáng sử dụng trong luận văn là đèn UV có bước sóng 365 nm. Bước sóng này phù hợp với khả năng hấp thụ của  $\text{TiO}_2$  anatase do vật liệu có năng lượng vùng cấm khoảng 3,2 eV, tương ứng vùng tử ngoại (<387 nm). Ngoài ra, việc đồng pha tạp Fe và Co giúp mở rộng khả năng hấp thụ sang vùng ánh sáng khả kiến và nâng cao hiệu quả quang xúc tác của vật liệu.

## **1.4. Vật liệu quang xúc tác $\text{TiO}_2$ và ứng dụng trong xử lý môi trường**

### **1.4.1. Cơ chế quang xúc tác**

Quá trình quang xúc tác bán dẫn là quá trình oxi hóa dựa vào gốc tự do hydroxyl  $\bullet\text{OH}$  được sinh ra nhờ chất xúc tác bán dẫn, chỉ hoạt động khi nhận được các bức xạ UV. Vật liệu bán dẫn là vật liệu có tính chất trung gian giữa hai loại trên, những điện tử của các obitan ở vùng hóa trị nếu bị một kích thích nào đó có thể vượt qua vùng cấm nhảy sang vùng dẫn, trở thành chất dẫn điện có điều kiện.

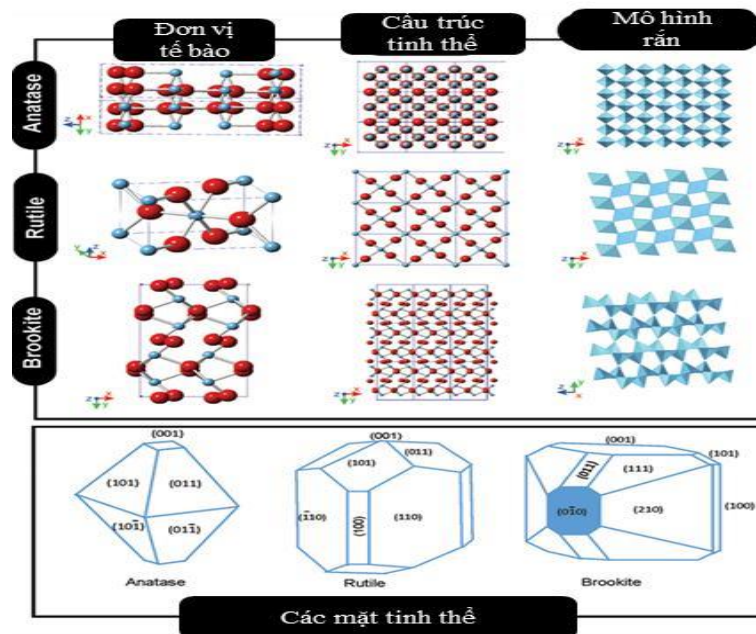
Các vật liệu có độ rộng vùng cấm lớn (thường trên khoảng 3,5 eV) được xem là chất cách điện, trong khi những vật liệu có vùng cấm nhỏ hơn thuộc nhóm chất bán dẫn. Chất bán dẫn có vùng cấm năng lượng thấp có thể hoạt động như chất xúc tác quang, bởi khi ánh sáng chiếu vào, nếu năng lượng ánh sáng đủ lớn, các electron từ vùng hóa trị sẽ được kích thích nhảy lên vùng dẫn. Quá trình này tạo ra các điện tử quang sinh ( $e_{\text{CB}}$ ) mang điện âm trong vùng dẫn

và các lỗ trống quang sinh ( $h^+$ ) mang điện dương trong vùng hóa trị. Những electron và lỗ trống này sau đó có thể tham gia vào các phản ứng hóa học..

#### 1.4.2. Cấu trúc tinh thể của $TiO_2$

Một số chất bán dẫn là oxit kim loại đơn giản và sunfua kim loại có năng lượng vùng cấm  $E_{bg}$  nằm dưới mức 3,5 eV, như  $TiO_2$  ( $E_{bg}=3,2$  eV),  $WO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ , đều có thể làm chất xúc tác quang trên lý thuyết, nhưng thực tế trong số này chỉ có  $TiO_2$  là thích hợp hơn cả khi sử dụng vào xử lý môi trường. Lý do vì  $TiO_2$  có hoạt tính quang xúc tác cao nhất, trợ về hóa học và sinh học, bền vững, không bị ăn mòn dưới tác dụng ánh sáng và hóa học, giá không đắt.

+ Cấu trúc tinh thể của  $TiO_2$ :



Hình 1.4. Cấu trúc tinh thể của  $TiO_2$  trong 3 dạng thù hình

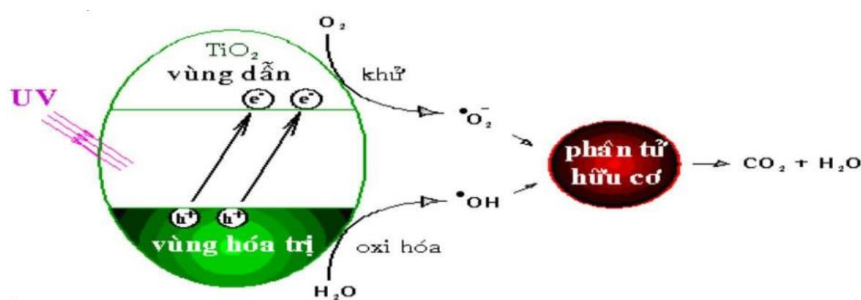
Titanium dioxide ( $TiO_2$ ) trong tự nhiên được ghi nhận tồn tại chủ yếu dưới ba dạng tinh thể khác nhau, bao gồm anatase với cấu trúc tứ phương, brookite thuộc hệ trục thoi và rutile cũng mang cấu trúc tứ phương. Xét về độ ổn định nhiệt động, rutile là pha bền vững nhất, trong khi hai dạng còn lại chỉ tồn tại ở trạng thái giả bền. Khi chịu tác động của nhiệt độ cao (thường trên  $750^\circ C$ ), anatase và brookite có xu hướng chuyển pha không thuận nghịch sang rutile.

Cả anatase và rutile đều đã được chứng minh có khả năng xúc tác quang đáng kể và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Tuy nhiên, các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng hiệu quả xúc tác quang có thể được cải thiện rõ rệt khi hai pha này cùng tồn tại trong một hệ vật liệu. Sự nâng cao hoạt tính này được lý giải thông qua cơ chế tương tác điện tử giữa các pha: các điện tử kích thích

trong anatase có thể di chuyển sang rutile, nơi tồn tại các mức năng lượng thấp hơn đóng vai trò như các "bẫy" điện tử.

Quá trình chuyển dịch điện tử này góp phần làm giảm xác suất tái kết hợp giữa điện tử và lỗ trống trong anatase, vốn là yếu tố hạn chế hiệu suất xúc tác quang. Nhờ đó, thời gian sống của các hạt mang điện được kéo dài, tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng oxy hóa-khử xảy ra trên bề mặt vật liệu. Chính sự phối hợp giữa hai pha anatase và rutile đã hình thành nên các tâm hoạt động hiệu quả hơn, từ đó nâng cao đáng kể hiệu suất xúc tác quang của hệ  $\text{TiO}_2$ .

### 1.4.3. Cơ chế phân hủy chất ô nhiễm của $\text{TiO}_2$



Hình 1.5. Cơ chế quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm của  $\text{TiO}_2$

Dưới tác động của bức xạ ánh sáng có năng lượng phù hợp ( $h\nu \geq E_g$ ), vật liệu  $\text{TiO}_2$  xảy ra quá trình kích thích điện tử, trong đó các điện tử từ vùng hóa trị được chuyển lên vùng dẫn, đồng thời tạo ra các lỗ trống mang điện tích dương. Sự hình thành các cặp điện tử - lỗ trống là bước khởi đầu quan trọng trong cơ chế xúc tác quang.

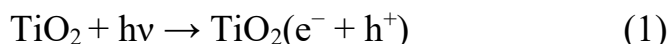
Sau khi được tạo thành, các hạt mang điện này khuếch tán ra bề mặt của chất xúc tác và tham gia vào các phản ứng oxy hóa - khử với các chất đã được hấp phụ. Điện tử trong vùng dẫn có xu hướng tham gia vào các phản ứng khử, điển hình là khử phân tử oxy để tạo thành các gốc superoxide ( $\text{O}_2^-$ ). Ngược lại, các lỗ trống trong vùng hóa trị thể hiện tính oxy hóa mạnh, có khả năng phản ứng với nước hoặc ion hydroxyl để sinh ra các gốc hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ).

Các gốc tự do sinh ra có hoạt tính hóa học rất cao và đóng vai trò quyết định trong quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ. Chúng tấn công và phá vỡ cấu trúc của các chất ô nhiễm thông qua các phản ứng oxy hóa liên tiếp, dẫn đến sự hình thành các sản phẩm trung gian và cuối cùng là quá trình khoáng hóa hoàn toàn thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ .

Như vậy, *hiệu quả của quá trình xúc tác quang TiO<sub>2</sub> phụ thuộc lớn vào khả năng tạo thành, phân tách và vận chuyển của các cặp điện tử-lỗ trống cũng như sự hình thành các gốc tự do trên bề mặt vật liệu.*

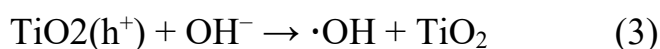
Các phản ứng cụ thể như sau:

Khi TiO<sub>2</sub> được chiếu xạ bởi ánh sáng có năng lượng khoảng 3,2 eV (tương đương bước sóng ~387,5 nm, thuộc nhóm UVA), các photon sẽ kích thích điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, tạo ra các cặp điện tử - lỗ trống:

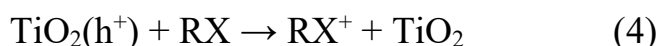


Quá trình hấp thụ năng lượng ánh sáng theo phương trình (1) tạo ra các cặp điện tử - lỗ trống, đây là yếu tố khơi mào xảy ra các phản ứng quang xúc tác trên TiO<sub>2</sub>.

Các lỗ trống quang sinh (h<sup>+</sup>) di chuyển về bề mặt của hạt TiO<sub>2</sub>, nơi chúng có khả năng oxy hóa các phân tử hấp phụ. Trong môi trường nước, lỗ trống tương tác với phân tử H<sub>2</sub>O hoặc ion OH<sup>-</sup> để sinh ra các gốc hydroxyl cực mạnh (•OH):

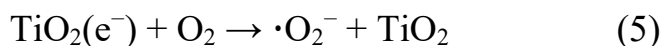


Ngoài ra, h<sup>+</sup> cũng có thể trực tiếp oxy hóa các hợp chất hữu cơ hấp phụ (ký hiệu RX) trên bề mặt:



Từ các phản ứng (2, 3, 4) có thể thấy điện tử di chuyển từ các phân tử hấp phụ sang TiO<sub>2</sub>, tham gia vào quá trình oxy hóa-khử.

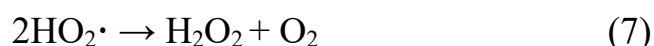
Đồng thời, điện tử quang sinh (e<sup>-</sup>) ở vùng dẫn sẽ tham gia vào các phản ứng khử. Khi có oxy hấp phụ, điện tử quang sinh sẽ khử O<sub>2</sub> thành gốc superoxide (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) như thể hiện trong phương trình (5):



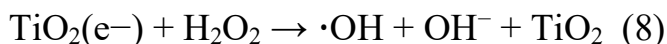
Các gốc superoxide này sau đó tương tác với H<sup>+</sup> để sinh ra gốc hydroperoxyl (HO<sub>2</sub>•):



Các gốc hydroperoxyl có thể kết hợp với nhau tạo ra hydrogen peroxide và oxy phân tử:



Hydrogen peroxide tiếp tục phản ứng với điện tử quang sinh, sinh ra thêm gốc hydroxyl và ion hydroxide:

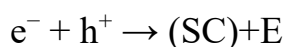


Các gốc hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) và hydroperoxyl ( $\text{HO}_2\cdot$ ) sinh ra từ các bước này là các tác nhân oxy hóa chủ yếu, và nồng độ của chúng trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  quyết định tốc độ phân hủy các chất ô nhiễm.

Qua chuỗi phản ứng trên, các gốc tự do hoạt tính cao như  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  và  $\text{HO}_2\cdot$  được hình thành liên tục trên bề mặt  $\text{TiO}_2$ . Những gốc này tấn công các hợp chất hữu cơ hấp phụ, dẫn đến sự khoáng hóa hoàn toàn, phân hủy chúng thành các sản phẩm cuối cùng bền vững là nước ( $\text{H}_2\text{O}$ ), cacbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), và các hợp chất ổn định ít độc hại.

Bên cạnh quá trình quang xúc tác tạo ra cặp điện tử-lỗ trống, trên bề mặt chất xúc tác còn xảy ra quá trình tái kết hợp điện tử - lỗ trống. Quá trình này làm giảm hiệu suất quang xúc tác vì điện tử và lỗ trống bị tiêu hao trước khi tham gia các phản ứng oxy hóa-khử với các chất hấp phụ.

Quá trình tái kết hợp có thể được biểu diễn bằng phương trình:



Trong đó, (SC) là trung tâm bán dẫn trung hòa trên bề mặt chất xúc tác, còn E là năng lượng được giải phóng dưới dạng bức xạ điện từ hoặc tỏa nhiệt.

Để nâng cao hiệu quả quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$ , điều quan trọng là tăng khả năng tách và di chuyển của electron-lỗ trống, đồng thời giảm tốc độ tái kết hợp của chúng. Một phương pháp hiệu quả là tạo ra các “bẫy điện tử-lỗ trống” trên bề mặt  $\text{TiO}_2$ . Những bẫy này giữ lại electron và lỗ trống, kéo dài thời gian tồn tại của chúng trong mạng tinh thể bán dẫn. Nhờ vậy, các hạt điện tử và lỗ trống có cơ hội di chuyển lên bề mặt hạt  $\text{TiO}_2$  và phản ứng với oxy hoặc nước, hình thành các gốc oxy hóa mạnh như  $\cdot\text{OH}$  và  $\text{HO}_2\cdot$ . Các gốc này chính là tác nhân chủ yếu thúc đẩy quá trình phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trên bề mặt.

Các bẫy điện tử - lỗ trống có thể được tạo ra thông qua biến tính bề mặt hoặc pha tạp, ví dụ như bổ sung các ion kim loại hoặc hợp chất khác. Việc này giúp giảm tốc độ tái kết hợp, đồng thời tăng khả năng di chuyển của hạt mang điện lên bề mặt, từ đó cải thiện hiệu suất quang xúc tác và thúc đẩy sự khoáng hóa triệt để các hợp chất hữu cơ.

#### 1.4.4. Ứng dụng quang xúc tác $\text{TiO}_2$ trong xử lý môi trường

Các hạt  $\text{TiO}_2$  kích thước nano có nhiều ứng dụng quan trọng nhờ khả năng quang xúc tác. Chúng có thể làm sạch môi trường bằng cách sinh ra các gốc tự do oxy hóa cao, phân hủy các chất hữu cơ bền, loại bỏ kháng sinh trong nước và xử lý màu trong nước thải nhuộm. Ngoài ra,  $\text{TiO}_2$  nano còn được sử dụng trong chuyển đổi năng lượng mặt trời thành điện năng ở quy mô dân dụng.

Tuy nhiên, hiệu quả ứng dụng của  $\text{TiO}_2$  trong quang xúc tác vẫn bị giới hạn bởi một số yếu tố nội tại. Do có độ rộng vùng cấm tương đối lớn, vật liệu này chỉ được kích hoạt hiệu quả dưới ánh sáng tử ngoại, khiến khả năng tận dụng nguồn năng lượng mặt trời bị hạn chế. Ngoài ra, hiện tượng electron và lỗ trống nhanh chóng tái kết hợp cũng làm suy giảm số lượng hạt mang điện tham gia phản ứng, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý. Để cải thiện đặc tính này, nhiều hướng nghiên cứu đã tập trung vào việc điều chỉnh cấu trúc và thành phần của  $\text{TiO}_2$ . Các phương pháp như pha tạp nguyên tố hoặc biến đổi bề mặt giúp dịch chuyển khả năng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến, đồng thời kéo dài thời gian tồn tại của các hạt mang điện. Nhờ đó, quá trình hình thành các gốc oxy hóa mạnh như  $\cdot\text{OH}$  được tăng cường, góp phần nâng cao hiệu quả phân hủy các hợp chất hữu cơ trong môi trường.

Các hệ vật liệu quang xúc tác dựa trên  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  ... với cấu trúc nano đang được nghiên cứu rộng rãi để tăng hiệu suất sinh gốc oxy hóa và mở rộng khả năng xử lý các hợp chất khó phân hủy sinh học.

Bessekhouad và cộng sự (2003) điều chế bột nano titan oxit bằng phương pháp sol-gel để xử lý hai chất ô nhiễm: axit 4-hydroxy benzoic và benzamit (BZ). Hiệu suất phân hủy phụ thuộc rất nhiều vào loại chất ô nhiễm. Chen và cộng sự (2007) nghiên cứu xử lý chất màu của nước thải nhuộm ở điều kiện pH và liều lượng  $\text{TiO}_2$  khác nhau, kết quả nghiên cứu là trong 4 giờ; với liều lượng  $0,5\text{g/LTiO}_2$  trong dung dịch thuốc nhuộm có nồng độ  $50\text{ mg/L}$  thì đạt hiệu suất phân huỷ là 99,9%.

Wisitorsaat và cộng sự (2009) đã phát triển hệ vật liệu  $\text{TiO}_2$  được biến tính bằng  $\text{NiO}_x$ , hướng tới ứng dụng trong cảm biến phát hiện axeton và etanol. Vật liệu nano biến tính  $\text{TiO}_2$  là một giải pháp tốt không những làm sạch không khí, nước bị ô nhiễm mà còn được ứng dụng để sản xuất hydro. Zhu và các cộng sự (2015) nghiên cứu vật liệu  $\text{TiO}_2$ -đen có cấu trúc lõi-vỏ vô định hình tinh thể,

dễ dàng bị khử bởi  $\text{CaH}_2$  ở  $400^\circ\text{C}$ , có khả năng hấp thụ hơn 80% ánh sáng mặt trời, trong khi  $\text{TiO}_2$  trắng chỉ thu được 7%.

Trong những năm gần đây, các vật liệu mao quản trung bình như MCM-41 và SBA-15 đã được nghiên cứu rộng rãi làm chất mang cho  $\text{TiO}_2$  nhằm tăng diện tích bề mặt và cải thiện khả năng phân tán các tâm xúc tác. Nguyễn Thị Thu Trang và cộng sự (2023) đã tổng hợp thành công vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  bằng phương pháp sol-gel để xử lý các kháng sinh quinolone như ciprofloxacin (CIP) và norfloxacin (NOR) trong môi trường nước. Kết quả cho thấy vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  có hiệu quả phân hủy kháng sinh cao hơn  $\text{TiO}_2$  thương mại P25 nhờ diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng phân bố đồng đều các tâm hoạt động  $\text{TiO}_2$  trên nền vật liệu mao quản. Ngoài ra, các nghiên cứu trên hệ vật liệu  $\text{TiO}_2$ -SBA-15 và  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 cũng cho thấy cấu trúc mao quản đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

Bên cạnh các vật liệu mao quản tổng hợp, các khoáng tự nhiên như vermiculite (VER) cũng đang được quan tâm làm chất mang cho  $\text{TiO}_2$  nhờ giá thành thấp, nguồn nguyên liệu phong phú và khả năng biến tính bề mặt nhằm tăng diện tích tiếp xúc cũng như hỗ trợ sự phân bố của  $\text{TiO}_2$  trên vật liệu nền.

## CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

+ *Đối tượng nghiên cứu:*

Đối tượng nghiên cứu của luận văn là vật liệu quang xúc tác (Fe,Co)-TiO<sub>2</sub>/VER và khả năng xử lý kháng sinh NOR trong nước dưới chiếu xạ UV. Nghiên cứu được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm, tập trung khảo sát ảnh hưởng của điều kiện hoạt hóa VER, hàm lượng pha tạp Fe,Co, thời gian phản ứng và nồng độ ban đầu của NOR đến hiệu quả xử lý. Dung dịch NOR sử dụng trong thí nghiệm có nồng độ 10 ppm. Quy trình thực nghiệm gồm các bước: hoạt hóa VER bằng axit, tổng hợp sol TiO<sub>2</sub> và (Fe,Co)-TiO<sub>2</sub>, phủ vật liệu lên VER, sấy, nung tạo xúc tác, đặc trưng vật liệu và đánh giá hoạt tính quang xúc tác.

Hệ vật liệu nano TiO<sub>2</sub> đồng pha tạp (Fe,Co) được chế tạo và phủ lên nền khoáng vermiculite. Nồng độ pha tạp của hai kim loại Fe và Co trong xúc tác TiO<sub>2</sub>/VER được điều chỉnh lần lượt ở các giá trị 0,02; 0,04 và 0,06 mol.

+ *Phạm vi nghiên cứu:*

Nghiên cứu được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm, tập trung khảo sát ảnh hưởng của điều kiện hoạt hóa VER, hàm lượng pha tạp Fe,Co, thời gian phản ứng và nồng độ ban đầu của NOR đến hiệu quả xử lý quang xúc tác. Luận văn chưa đánh giá khả năng ứng dụng với nước thải thực tế.

### 2.2. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

#### 2.2.1 Hóa chất dùng trong nghiên cứu

\* *Hoá chất sử dụng quá trình tạo dung dịch sol-gel:*

- Tetraisopropyl orthotitanate Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 98% (ký hiệu TTIP) được mua từ hãng Merk, CHLB Đức.
- Diethanolamine C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (98%) (DEA), Trung Quốc.
- Ethanol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (99%) (EtOH) có xuất xứ Trung Quốc.

\* *Các hóa chất khác:*

- Axit HNO<sub>3</sub> đều là hóa chất tinh khiết có nguồn gốc từ Merck.
- Nước cất hai lần
- Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dùng để pha tạp vào trong tinh thể TiO<sub>2</sub>.

### 2.2.2. Dụng cụ làm thực nghiệm

- Cốc thủy tinh: 500ml, 1000ml, 2000ml. Bình tam giác có nút nhám: 250ml, 500ml.
- Bình hút âm:  $\Phi$  300. Ống đong thủy tinh: 1000ml.
- Phễu thủy tinh:  $\Phi$  15. Bình teflon: 1000ml. Lọ thủy tinh: 5ml.
- Đèn huỳnh quang (daylight) công suất 10w, 20w.
- Đèn UV 365nm, công suất 18w.

### 2.2.3. Thiết bị để tổng hợp, đánh giá tính chất vật liệu, và phân tích kháng sinh

- Cân phân tích: độ chính xác  $10^{-4}$  mg ADAM, Anh.
- Bếp gia nhiệt: có khuấy từ Hotplate Stirrer Jenway 1000, Anh.
- Lò nung: nhiệt độ tối đa 1000°C Carbolite, Đức.
- Máy rung siêu âm: 35 kHz, 225/450W, Bandelin SONOREX Super PR, Đức.
- Tủ sấy: INB 500 Memmert, Đức.

#### *Thiết bị dùng để đánh giá tính chất vật liệu:*

- Nhiễu xạ tia X, Siemens - D5000, Mỹ (Viện Hóa Học, Viện HLKH&CVN).
- Quang phổ hấp thụ UV-VIS, Jasco V670, Đức (Khoa Lý ĐHSP Hà Nội).
- Sắc ký lỏng hiệu suất cao, Shimadzu, Nhật Bản), dùng để phân tích nồng độ các kháng sinh nhóm QNs (Viện khoa học công nghệ năng lượng và môi trường, Viện HLKH&CN Việt Nam).
- Hấp phụ đẳng nhiệt BET Micromeritics 3Flex, Mỹ (Viện Hóa học, Viện HLKH&CN Việt Nam).
- Hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800 FE-SEM, Nhật Bản. (Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CNVN).

#### *Thiết bị dùng để phân tích nồng độ kháng sinh:*

- Máy Sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC (Viện khoa học năng lượng và môi trường, Viện Hàn lâm KH&CNVN)

## 2.3. Phương pháp nghiên cứu

### 2.3.1. Phương pháp phân tích kháng sinh

Trong phân tích hiện đại, HPLC được xem là một công cụ hiệu quả nhờ khả năng xử lý nhiều loại hợp chất với tính chất khác nhau. Phương pháp này

đặc biệt phù hợp cho việc xác định các chất ở nồng độ rất thấp, đồng thời có thể áp dụng cho nhiều nhóm chất từ không phân cực đến phân cực, bao gồm cả những hợp chất khó bay hơi hoặc tồn tại ở dạng ion. Khả năng ứng dụng rộng rãi của HPLC xuất phát từ việc có thể linh hoạt thay đổi điều kiện phân tích, chẳng hạn như lựa chọn hệ dung môi hoặc vật liệu trong cột phù hợp với từng mục tiêu cụ thể. Ngoài ra, kỹ thuật này còn cho kết quả đáng tin cậy nhờ độ nhạy cao, khả năng phân tách tốt, thời gian phân tích tương đối ngắn và không yêu cầu nhiều mẫu. Vì vậy, HPLC thường được sử dụng trong các nghiên cứu định lượng, đặc biệt là đối với các hợp chất cần kiểm soát ở mức vết như kháng sinh.

### 2.3.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Phương pháp sol-gel là kỹ thuật tổng hợp vật liệu dựa trên quá trình thủy phân và ngưng tụ các tiền chất kim loại trong môi trường dung dịch, cho phép kiểm soát tốt thành phần, cấu trúc và hình thái vật liệu ở mức độ phân tử. Phương pháp này tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán đồng đều của  $\text{TiO}_2$  trên bề mặt vật liệu mang, đồng thời cho phép tổng hợp vật liệu có độ tinh khiết và độ đồng nhất cao. Sản phẩm ban đầu hình thành là sol, sau đó có thể chuyển hóa thành gel và tiếp tục gia công để thu được vật liệu rắn cuối cùng. Các mẫu vật liệu nghiên cứu trong luận văn được chế tạo bằng phương pháp sol-gel tại Phòng Nghiên cứu và Phát triển, Viện Khoa học Công nghệ năng lượng và Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Quy trình tổng hợp được tham khảo và phát triển từ các nghiên cứu trước đây của Nguyễn Thị Huệ và cộng sự [33, 34, 38, 43].

Dung dịch sol  $\text{TiO}_2$  được điều chế từ titanium tetraisopropoxide (TTIP), diethanolamine (DEA) và ethanol (EtOH) theo tỷ lệ mol TTIP:DEA:EtOH là 1:1:34. Trong hệ sol-gel, DEA đóng vai trò là chất tạo phức và ổn định dung dịch sol, giúp kiểm soát tốc độ thủy phân của tiền chất TTIP, hạn chế sự kết tụ của các hạt  $\text{TiO}_2$  trong quá trình tạo sol.

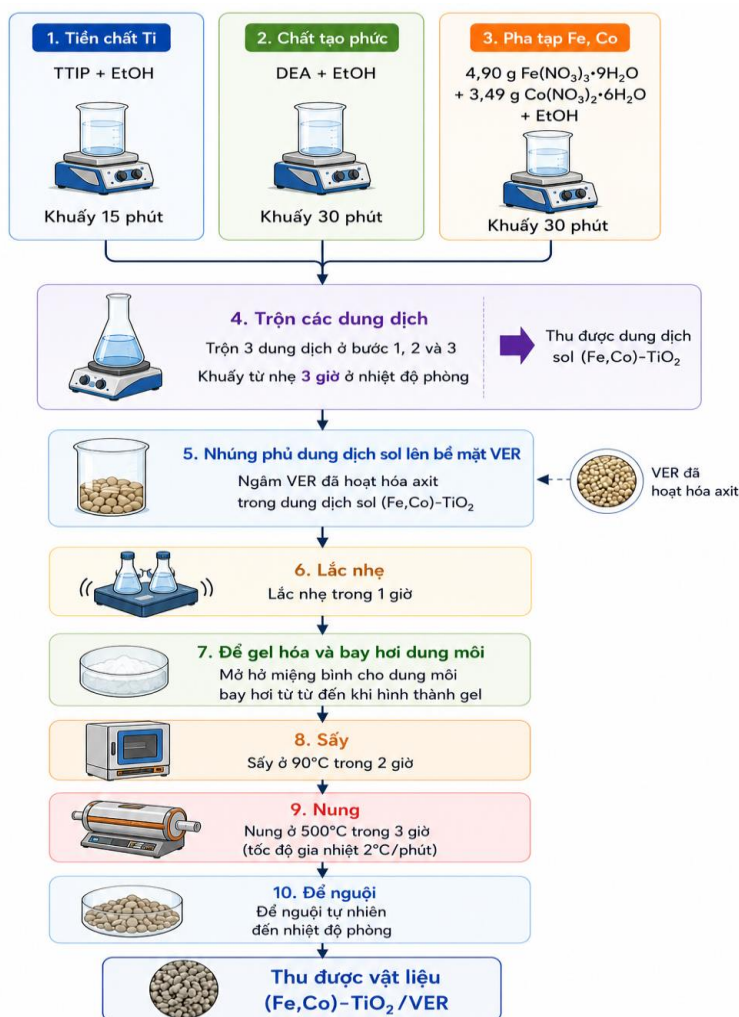
Sol  $\text{TiO}_2$  đồng pha tạp  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Co}^{2+}$  được điều chế bằng cách bổ sung  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vào dung dịch sol  $\text{TiO}_2$ . Tỷ lệ mol  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  và  $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  được giữ ở mức 6%, với tỷ lệ mol Fe:Co = 1:1. Vật liệu VER biến tính được nhúng vào dung dịch  $\text{TiO}_2$  đồng pha tạp (Fe,Co) trong thời gian 60 phút nhằm tăng khả năng phân tán và cố định lớp phủ trên bề mặt vật liệu. Sau đó, vật liệu được sấy ở  $90^\circ\text{C}$  trong 2 giờ và tiến hành nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3

giờ để ổn định cấu trúc. Sau quá trình tổng hợp, vật liệu được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Các mẫu vật liệu được ký hiệu như sau:

+  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HNO}_3$  3M: vật liệu VER hoạt hóa bằng dung dịch  $\text{HNO}_3$  3M và phủ  $\text{TiO}_2$ .

+  $(\text{Fe,Co})\_ \text{TiO}_2/\text{VER\_HNO}_3$  3M: vật liệu VER hoạt hóa bằng  $\text{HNO}_3$  3M và phủ  $\text{TiO}_2$  đồng pha tạp Fe,Co.

Quy trình tổng hợp vật liệu được trình bày trong hình 2.1:



Hình 2.1. Sơ đồ biến tính vật liệu  $(\text{Fe,Co})\_ \text{TiO}_2/\text{VER}$

VER ngâm trong dung dịch axit theo thời gian (ví dụ VER ngâm trong  $\text{HNO}_3$  trong 24 giờ được ký hiệu là  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HNO}_3$  24). Các mẫu được pha tạp (Fe,Co) vào  $\text{TiO}_2$  được tẩm trên VER đã axit hóa cũng được ký hiệu là  $(\text{Fe,Co})\_ \text{TiO}_2/\text{VER\_HNO}_3$ . Mẫu được ký hiệu là  $(\text{Fe,Co})\_ \text{TiO}_2/\text{VER}$  6% nghĩa là vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  có hàm lượng pha tạp Fe và Co tương ứng 6% mol so với  $\text{Ti}^4$ .

*Bước 1:* Cho cồn  $C_2H_5OH$  và TTIP vào bình dung tích 250 ml, bọc kín miệng bình và khuấy từ ở tốc độ 400 vòng/phút trong 15 phút

*Bước 2:* Cho cồn  $C_2H_5OH$  và DEA vào bình khác, dung tích 250 ml, bọc kín miệng bình và khuấy từ ở tốc độ 400 vòng/phút trong 30 phút.

*Bước 3:* Cho 4,9 (gam)  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  và 3,49 (gam)  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + Etanol vào bình 250 ml, khuấy từ ở tốc độ 400 vòng/phút trong 30 phút.

*Bước 4:* Đổ hỗn hợp các dung dịch đã được thực hiện trong bước 1,2,3 vào với nhau, bọc kín miệng bình khuấy khuấy từ ở tốc độ khoảng 500 vòng/phút trong 3 giờ. Thu được dung dịch sol  $TiO_2$  đã có thành phần sắt và coban.

*Bước 5:* Ngâm VER trong dung dịch sol và lắc ở tốc độ khoảng 150 vòng/phút trong 1 giờ.

*Bước 6:* Để dung môi bay hơi từ từ đến khi hình thành lớp gel trên bề mặt vật liệu, mang vật liệu sấy ở  $90^\circ C$  trong 2 giờ và nung ở  $500^\circ C$  trong 3 giờ (tốc độ gia nhiệt là  $2^\circ C/phút$ ).

*Bước 7:* Vật liệu sau khi nung để nguội tới nhiệt độ phòng có được vật liệu đồng pha tạp (Fe,Co)/ $TiO_2$ \_VER

## **2.4. Quy trình thực nghiệm và đánh giá hoạt tính quang xúc tác**

### **2.4.1. Hoạt hoá bề mặt VER bằng axit**

Kỹ thuật hoạt hóa bằng axit thường được áp dụng để tăng cường các tính chất hóa học và vật lý của vật liệu. Xử lý bằng axit được coi là phương pháp đơn giản, chi phí thấp để thu được VER với kích thước mao quản trung bình do axit đã phá hủy một phần và tạo ra các hốc trong vật liệu. Do vậy tính chất hấp phụ được tăng cường, diện tích bề mặt, độ xốp, thể tích lỗ tăng lên.

Vật liệu VER có cấu trúc xốp, độ hấp thụ cao do vậy luận văn lựa chọn làm vật liệu để phủ  $TiO_2$  bằng phương pháp sol-gel. Tuy nhiên, bề mặt VER tự nhiên chưa thuận lợi cho quá trình phân tán và cố định  $TiO_2$ . Vì vậy, vật liệu cần được hoạt hóa trước nhằm loại bỏ tạp chất, tăng diện tích bề mặt và tạo thêm các tâm hoạt động giúp  $TiO_2$  bám dính hiệu quả hơn.

- + Chuẩn bị axit: pha 250 mL dung dịch axit  $HNO_3$  1M và 3M.
- + Sàng VER qua rây để có được các mẫu vật liệu có kích thước 0,6(mm).
- + Cân 20 (g) VER chia vào các bình nón có thể tích 250 mL.
- + Rót từ từ axit  $HNO_3$  nồng độ 1M và 3M lần lượt vào bình nón chứa VER.

- + Đánh dấu các bình theo thứ tự, để ngâm vật liệu trong axit, có thể lắc nhẹ trong: 24 giờ và 36 giờ.
- + Tiếp theo, mẫu được rửa bằng nước cất liên tục cho tới khi dung dịch rửa đạt pH trung tính (pH = 7).
- + Vật liệu được sấy khô ở 100 °C trong vòng 1 giờ.

Các mẫu hoạt hoá bề mặt VER bằng axit HCl hay H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cũng được tiến hành tương tự.

#### **2.4.2. Tạo dung dịch sol TiO<sub>2</sub>**

Dung dịch sol TiO<sub>2</sub> được điều chế theo phương pháp sol-gel sử dụng titanium tetraisopropoxide (TTIP) làm tiền chất titanium, ethanol (EtOH) làm dung môi và diethanolamine (DEA) làm chất tạo phức ổn định dung dịch sol. Quy trình điều chế được thực hiện như sau:

- + Cho 50 mL EtOH vào bình nón dung tích 250 mL, sau đó thêm từ từ 60 mL TTIP và khuấy từ nhẹ trong 15 phút để thu được dung dịch A1.
- + Trong một bình khác, cho 50 mL EtOH và thêm từ từ 10 mL DEA, tiếp tục khuấy từ trong 30 phút để thu được dung dịch A2.
- + Rót từ từ dung dịch A2 vào dung dịch A1, sau đó bổ sung thêm 98 mL EtOH và tiếp tục khuấy từ nhẹ trong 5 giờ ở nhiệt độ phòng.
- + Sau quá trình khuấy, thu được dung dịch sol TiO<sub>2</sub> đồng nhất.

#### **2.4.3. Phủ sol TiO<sub>2</sub> và (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub> lên vật liệu VER**

Quá trình phủ sol TiO<sub>2</sub> và (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub> lên vật liệu VER được thực hiện theo phương pháp ngâm tẩm kết hợp sol-gel.

- + Cân 20 gam VER đã hoạt hóa axit đưa vào bình nón 250 mL, rót từ từ 100 mL dung dịch sol TiO<sub>2</sub> hoặc (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub> vào bình, trộn đều. Kín miệng bình bằng nút nhám.
- + Hỗn hợp được lắc nhẹ trong 1 giờ nhằm tăng khả năng thấm ướt và phân tán sol trên bề mặt vật liệu.
- + Sau đó, mở hở miệng bình và để dung môi bay hơi từ từ đến khi hình thành lớp gel màu trắng sữa bao phủ trên bề mặt VER.
- + Trộn đều lớp gel + VER và sấy tại nhiệt độ 90<sup>0</sup>C trong 2 giờ.
- + Vật liệu mang nung ở 500 °C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút nhằm tạo pha tinh thể TiO<sub>2</sub> và tăng độ bám dính của lớp phủ trên bề mặt VER.

+ Sau khi nung, vật liệu được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng.

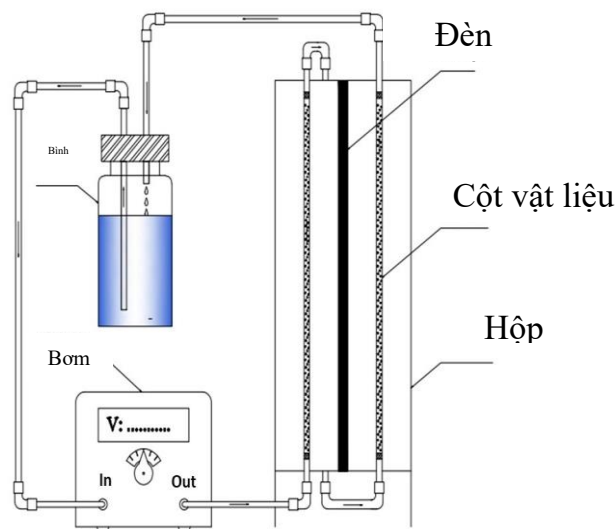
#### 2.4.4. Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu

Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy norfloxacin (NOR) dưới ánh sáng UV-A. Sơ đồ tổng quan của hệ quang xúc tác dạng cố định được trình bày trong hình 2.2. Thí nghiệm được tiến hành trong cả điều kiện hấp phụ trong tối và chiếu sáng nhằm đánh giá khả năng xử lý NOR của vật liệu.

Hai gam vật liệu xúc tác được nạp vào ống thạch anh có đường kính 1 cm và chiều dài 20 cm. Ống phản ứng được chiếu sáng bằng đèn UV-A công suất 18 W với bước sóng cực đại 365 nm, đặt cách bề mặt ống phản ứng khoảng 10 cm. Dung dịch NOR có nồng độ ban đầu 10 ppm và thể tích 2 L được chứa trong bể phản ứng và tuần hoàn liên tục qua cột xúc tác bằng bơm màng với lưu lượng 1 mL/phút. Thời gian lưu của dung dịch trong cột xúc tác khoảng 15 phút. Thí nghiệm được thực hiện tại pH tự nhiên của dung dịch NOR (khoảng 6,5) và ở nhiệt độ phòng (khoảng 28 °C).

Trước khi chiếu sáng, hệ được vận hành trong điều kiện tối trong 12 giờ nhằm đạt trạng thái cân bằng hấp phụ–giải hấp giữa chất xúc tác và NOR. Sau giai đoạn hấp phụ, phản ứng quang xúc tác được thực hiện dưới chiếu xạ UV-A trong 24 giờ. Các mẫu dung dịch có thể tích 1 mL được lấy tại những khoảng thời gian xác định để phân tích nồng độ NOR còn lại.

Nồng độ NOR được xác định bằng hệ sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC, Shimadzu LC-10AD) sử dụng cột C18 Restek ( $4,6 \times 150$  mm) và đầu dò UV–Vis SPD-10A tại bước sóng 280 nm.

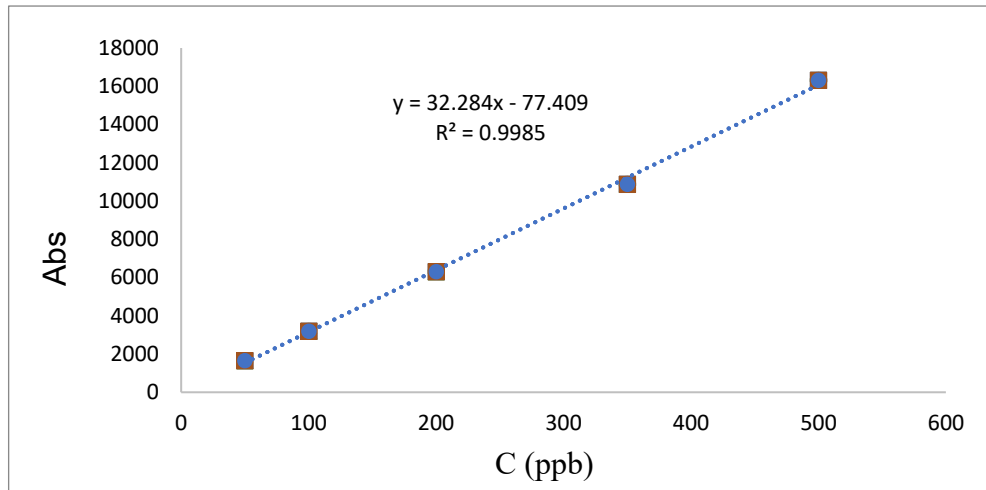


Hình 2.2. Sơ đồ thí nghiệm xử lý NOR bằng vật liệu quang xúc tác

### 2.4.5. Chuẩn bị mẫu phân tích Norfloxacin

Norfloxacin (NOR) có nồng độ gốc là 1g/L. Pha loãng dung dịch gốc thành nồng độ sử dụng là 10 ppm. Nồng độ NOR được xác định trên thiết bị HPLC, Shimadzu LC-10AD với cột C18 Resteck 4,6 x 150, đầu dò UV-vis SPD 10A ở bước sóng 280 nm. Mẫu chuẩn được pha chế hàng ngày.

### 2.4.6. Thử nghiệm hoạt tính quang xúc tác của hệ vật liệu



Hình 2.3. Đường chuẩn kháng sinh NOR

Chuẩn bị các nồng độ NOR để xây dựng đường chuẩn: 50ppb, 100ppb, 200ppb, 350ppb, 500ppb (pha trong môi trường nước với điều kiện pH 6-7). Đường chuẩn của kháng sinh được xác định theo hình 2.3.

### 2.4.6. Phương pháp đánh giá tính chất của vật liệu

Đề tài luận văn tiến hành khảo sát các đặc tính hóa lý của vật liệu, kết hợp với việc sử dụng các kỹ thuật phân tích hiện đại nhằm làm rõ sự hình thành liên kết hóa học cũng như đặc điểm vi cấu trúc.

#### 2.4.6.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Khi một chùm tia X chiếu vào tinh thể với một góc xác định, các mạng tinh thể tuần hoàn sẽ gây ra hiện tượng nhiễu xạ, giống như một hệ cách tử tự nhiên. Bằng cách thu nhận cường độ tia X theo các góc khác nhau, ta thu được phổ nhiễu xạ, trong đó các cực đại thỏa mãn định luật Bragg:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Phổ nhiễu xạ cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc tinh thể, giúp phân tích định tính, định lượng các pha, xác định hằng số mạng và mức độ biến dạng. Vì cấu trúc tinh thể quyết định các tính chất vật lý và hóa học của vật liệu, việc nghiên cứu này là cần thiết. Ưu điểm của XRD là không phá hủy mẫu, đồng

thời chỉ cần một lượng nhỏ vật liệu vẫn có thể thu thập đầy đủ thông tin về thành phần và cấu trúc.

Để xác định cấu trúc của các vật liệu  $\text{TiO}_2$ , luận văn đã lấy mẫu sau khi phủ  $\text{TiO}_2$  trên bề mặt vật liệu VER và phân tích phổ nhiễu xạ tia X. Vật liệu VER/ $\text{TiO}_2$  được phân tích tại Phòng hóa phân tích-Viện Hóa học, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam để xác định cấu trúc tinh thể của các hạt  $\text{TiO}_2$  bám trên bề mặt VER.

#### 2.4.6.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là một thiết bị hiệu quả trong việc khảo sát hình thái bề mặt vật liệu với độ phân giải cao hơn nhiều so với kính hiển vi quang học. Thiết bị này tạo ảnh bằng cách sử dụng chùm electron hội tụ quét trên bề mặt mẫu, từ đó thu nhận tín hiệu phản xạ để tái tạo hình ảnh chi tiết.

SEM đặc biệt phù hợp để quan sát các mẫu có kích thước từ vài chục nanomet đến micromet, cho phép đánh giá hình dạng bề mặt cũng như kích thước hạt. Nguyên lý hoạt động dựa trên việc phát chùm electron có kích thước nhỏ (khoảng 10-20 nm) quét lên bề mặt mẫu, sau đó thu tín hiệu electron phản xạ để tạo ảnh. Kích thước chùm electron này quyết định trực tiếp đến độ phân giải của ảnh thu được. Trong nghiên cứu này, vật liệu VER/ $\text{TiO}_2$  được khảo sát bằng SEM nhằm xác định đặc điểm hình thái và cấu trúc bề mặt. Luận văn phân tích cấu trúc và đặc điểm bề mặt của mẫu trên các hệ máy: hệ đo FESEM, S-4800, Hitachi, Viện khoa học vật liệu, Viện HLKH và CN Việt Nam.

#### 2.4.6.3. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Kỹ thuật phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được sử dụng nhằm phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu rắn, thường được tích hợp trong các hệ kính hiển vi điện tử như SEM hoặc TEM. Khi mẫu bị kích thích bởi chùm electron năng lượng cao, các electron này sẽ tương tác với nguyên tử trong vật liệu và làm bật các electron ở lớp vỏ bên trong. Sự mất electron ở lớp trong tạo ra trạng thái không bền, khiến electron ở các mức năng lượng cao hơn chuyển xuống để bù vào vị trí trống. Quá trình chuyển mức này đi kèm với việc phát ra bức xạ tia X đặc trưng, trong đó năng lượng của tia X phụ thuộc vào từng nguyên tố và liên quan trực tiếp đến số nguyên tử. Nhờ đặc điểm này, mỗi nguyên tố sẽ có một phổ riêng biệt. Việc thu nhận và xử lý các tín hiệu tia X phát ra cho phép xác định thành phần nguyên tố cũng như tỷ lệ tương đối của chúng trong mẫu.

Do đó, EDS là công cụ hữu ích trong nghiên cứu vật liệu, đặc biệt khi cần kết hợp với ảnh hiển vi để vừa quan sát hình thái vừa phân tích thành phần hóa học. Trong luận văn, kết quả ghi phổ EDX trên máy Oxford 300-England tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

#### 2.4.6.4. Phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis)

Phổ UV-Vis là phương pháp phân tích dựa trên khả năng hấp thụ bức xạ điện từ của các phân tử trong vùng tử ngoại và khả kiến. Khi chiếu ánh sáng vào mẫu, các electron ở lớp ngoài có thể nhận năng lượng và chuyển lên các mức năng lượng cao hơn, tạo nên các dải hấp thụ đặc trưng. Thiết bị UV-Vis thường hoạt động trong khoảng bước sóng 200-1000 nm, tương ứng với vùng năng lượng đủ để gây ra các chuyển tiếp điện tử trong nguyên tử hoặc phân tử. Mức độ hấp thụ ánh sáng của mẫu phụ thuộc vào nồng độ và chiều dài quang học, tuân theo định luật Beer-Lambert, do đó có thể sử dụng để phân tích định lượng.

Đối với vật liệu, phổ UV-Vis còn được ứng dụng để xác định các tính chất quang học, đặc biệt là ước lượng năng lượng vùng cấm, thông qua sự thay đổi của phổ hấp thụ theo bước sóng. Trong luận văn này, phổ hấp thụ được áp dụng nhằm xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu, các phép đo được tiến hành tại Khoa Vật lý: hệ Jasco V670, trường Đại học Sư phạm Hà Nội, sử dụng vùng bức xạ khả kiến với bước sóng từ 200 nm đến 800 nm.

#### 2.4.6.5. Phép đo diện tích bề mặt riêng BET (đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub>)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là một công cụ mô tả mối quan hệ giữa lượng chất được giữ lại trên bề mặt vật liệu rắn và áp suất cân bằng của chất hấp phụ. Nhiều mô hình lý thuyết khác nhau đã được phát triển để biểu diễn hiện tượng này, bao gồm đường Henry, Langmuir, Temkin dạng logarit, Dubinin–Radushkevich, cũng như phương pháp BET (Brunauer–Emmet–Teller) cho hấp phụ đa lớp. Các đặc trưng quan trọng của vật liệu mao quản như diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, phân bố kích thước mao quản và tính chất bề mặt thường được xác định thông qua các phép đo hấp phụ khí. Trong đó, phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77 K được áp dụng rộng rãi do tính chính xác và khả năng đặc trưng chi tiết cấu trúc mao quản. Lượng khí hấp phụ trên mẫu, V, phụ thuộc vào áp suất cân bằng P, nhiệt độ T, cũng như đặc tính của khí và vật liệu.

Quy trình thực nghiệm bao gồm việc tăng áp suất từ mức thấp lên áp suất bão hòa  $P_0$  để thu được mối quan hệ giữa lượng khí hấp phụ và áp suất, tạo thành đường đẳng nhiệt hấp phụ. Sau đó, áp suất được giảm dần để quan sát hiện tượng giải hấp phụ, từ đó vẽ đường đẳng nhiệt giải hấp phụ. Sự không trùng khớp giữa hai đường này, nếu có, phản ánh các đặc trưng vật liệu như độ rỗng, hình dạng mao quản và tính tương tác giữa khí với bề mặt. Phân tích các đường hấp phụ - giải hấp phụ này cho phép xác định một cách chính xác các thông số như diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và phân bố kích thước mao quản,

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu trong luận văn được đo tại Phòng Hóa lý bề mặt, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

#### 2.4.6.6. Phương pháp xác định thế zeta của vật liệu

Thế zeta của vật liệu được xác định nhằm đánh giá đặc tính điện tích bề mặt của vật liệu trong môi trường nước. Phép đo được thực hiện dựa trên nguyên lý tán xạ điện di (Electrophoretic Light Scattering – ELS), trong đó độ linh động điện di của các hạt phân tán được sử dụng để tính toán giá trị thế zeta. Mẫu vật liệu được phân tán trong nước khử ion với nồng độ khoảng 0,5 g/L và siêu âm trong 15 phút để tạo huyền phù đồng nhất. Phép đo được thực hiện tại pH tự nhiên của huyền phù vật liệu ở nhiệt độ phòng bằng thiết bị Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, UK). Mỗi mẫu được đo lặp lại 3 lần và giá trị trung bình được sử dụng để đánh giá kết quả.

#### 2.4.7. Phương pháp xử lý số liệu

Các số liệu thu được từ thí nghiệm được tổng hợp và xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel. Hiệu suất phân hủy NOR của vật liệu quang xúc tác được xác định theo công thức:

$$H(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

Trong đó:

- $C_0$  là nồng độ norfloxacin ban đầu (mg/L);
- $C_t$  là nồng độ norfloxacin tại thời điểm  $t$  (mg/L).

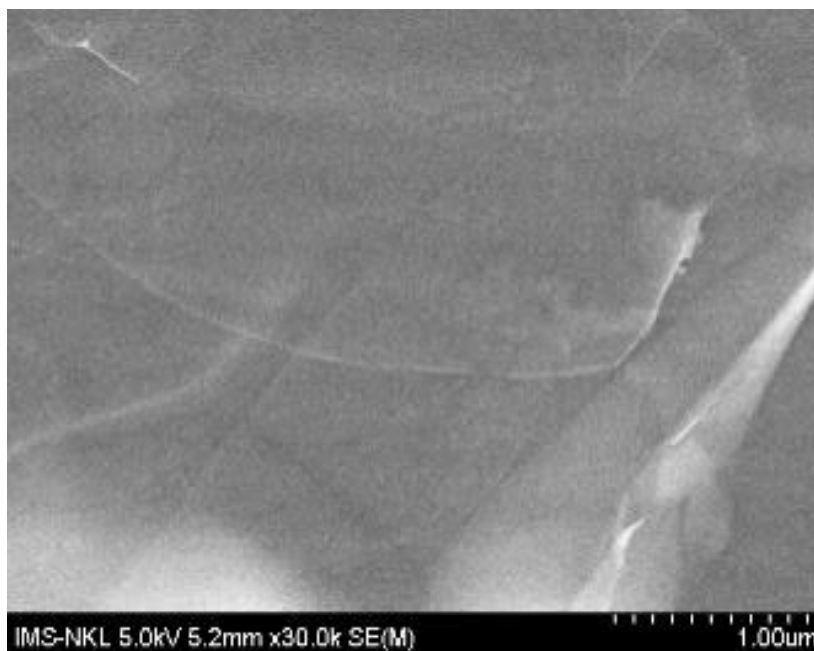
Kết quả được biểu diễn dưới dạng hiệu suất phân hủy theo thời gian phản ứng.

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu tính chất bề mặt của VER ban đầu

Mẫu VER thô được tiến hành phân tích thông qua các kỹ thuật hiện đại như XRD, SEM, và BET nhằm xác định thành phần khoáng, cấu trúc hình thái bề mặt, đặc trưng lỗ rỗng cũng như thành phần nguyên tố. Các kết quả thu được phản ánh những đặc tính cơ bản của VER trước khi biến tính, từ đó làm cơ sở đối chiếu và so sánh với các mẫu sau xử lý.

Hình thái bề mặt của mẫu VER chưa qua biến tính được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả được trình bày ở hình 3.1. Quan sát hình ảnh cho thấy bề mặt của VER rất nhẵn, trơn. Đặc điểm này có thể làm giảm khả năng phân tán và cố định  $\text{TiO}_2$  trên bề mặt vật liệu trong quá trình phủ sol-gel.



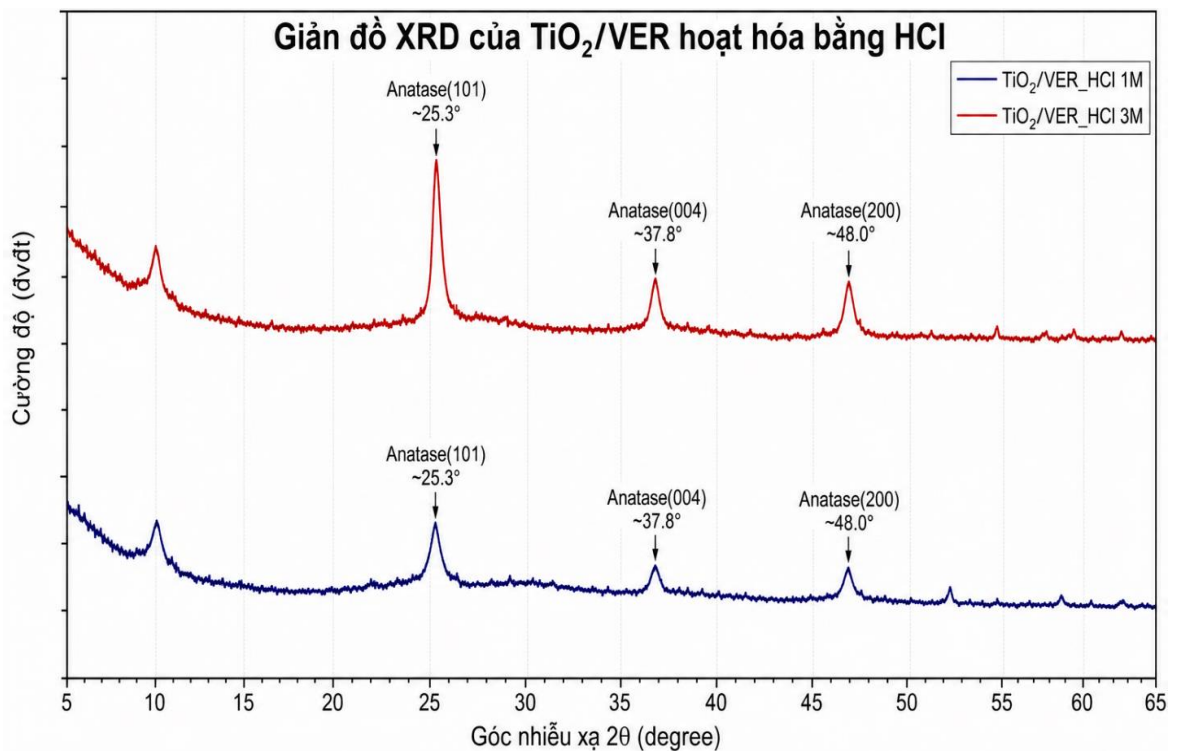
Hình 3.1. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu VER ban đầu

Kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng, mẫu VER ban đầu chưa biến tính được phân tích BET và cho thấy, diện tích bề mặt của VER đạt  $60,06 \text{ m}^2/\text{g}$  với thể tích mao quản  $0,090 \text{ cm}^3/\text{g}$ , phản ánh đặc trưng mao quản ở mức trung bình của vật liệu VER tự nhiên. Mặc dù giá trị diện tích bề mặt này cho phép vật liệu có khả năng hấp phụ nhất định, nhưng vẫn chưa đủ lớn để tối ưu hóa quá trình phân tán và cố định  $\text{TiO}_2$ . Do đó, việc biến tính VER nhằm tạo thêm lỗ xốp, tăng diện tích bề mặt và số lượng tâm hoạt động là cần thiết để nâng cao hiệu quả của vật liệu trong các ứng dụng quang xúc tác.

### 3.2. Nghiên cứu biến tính bề mặt VER bằng axit

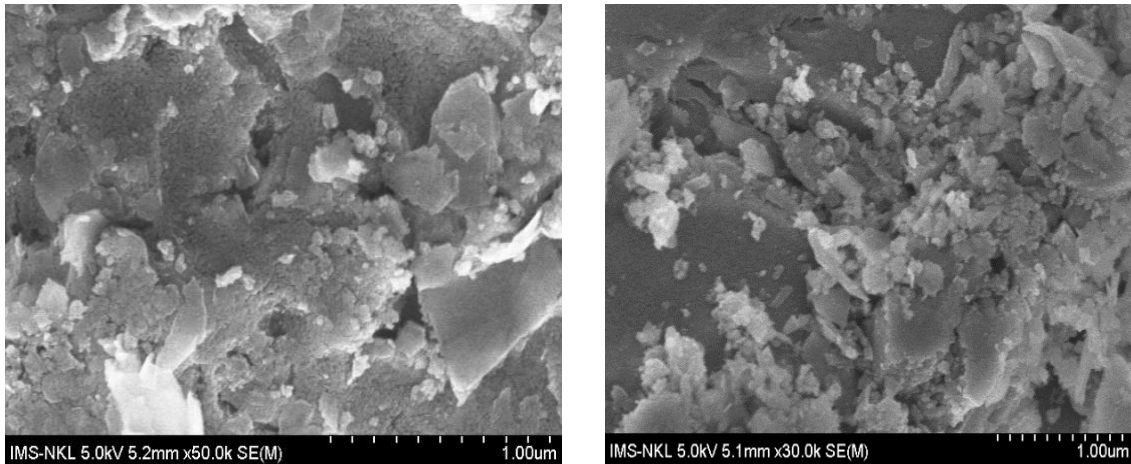
#### 3.2.1. Biến tính $\text{TiO}_2/\text{VER}$ bằng axit chlorhydric (HCl)

Vật liệu  $\text{TiO}_2$  tẩm phủ trên VER biến tính bằng HCl (viết tắt  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl}$ ). Kết quả phân tích XRD của  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl}$  với nồng độ HCl 1M và 3M được chỉ ra ở hình 3.2 tương ứng. Giản đồ XRD của vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  hoạt hóa bằng HCl cho thấy cả hai mẫu HCl 1M và HCl 3M đều hình thành pha anatase đặc trưng của  $\text{TiO}_2$  sau quá trình xử lý nhiệt. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại  $2\theta \sim 25,3^\circ$ , tương ứng với mặt mạng anatase (101), cùng với các đỉnh anatase tại các mặt mạng (004) và (200), chứng tỏ  $\text{TiO}_2$  đã kết tinh thành công dưới dạng pha anatase.



Hình 3.2. Giản đồ XRD của vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  được biến tính bằng HCl 1M và 3M

So sánh hai mẫu cho thấy mẫu hoạt hóa bằng HCl 3M có cường độ các đỉnh anatase cao hơn và sắc nét hơn nhẹ so với mẫu HCl 1M. Đồng thời, đỉnh anatase (101) của mẫu HCl 3M có xu hướng hẹp hơn, phản ánh sự cải thiện độ kết tinh của  $\text{TiO}_2$  khi tăng nồng độ HCl từ 1M lên 3M. Ngoài các đỉnh anatase chính, giản đồ còn xuất hiện một số đỉnh nhiễu xạ yếu ở vùng góc cao, có thể liên quan đến các pha khoáng phụ còn tồn tại trong vật liệu sau quá trình nung. Tuy nhiên, sự khác biệt giữa hai mẫu không quá lớn, cho thấy môi trường HCl chỉ cải thiện ở mức độ nhất định quá trình kết tinh  $\text{TiO}_2$  trên bề mặt VER.

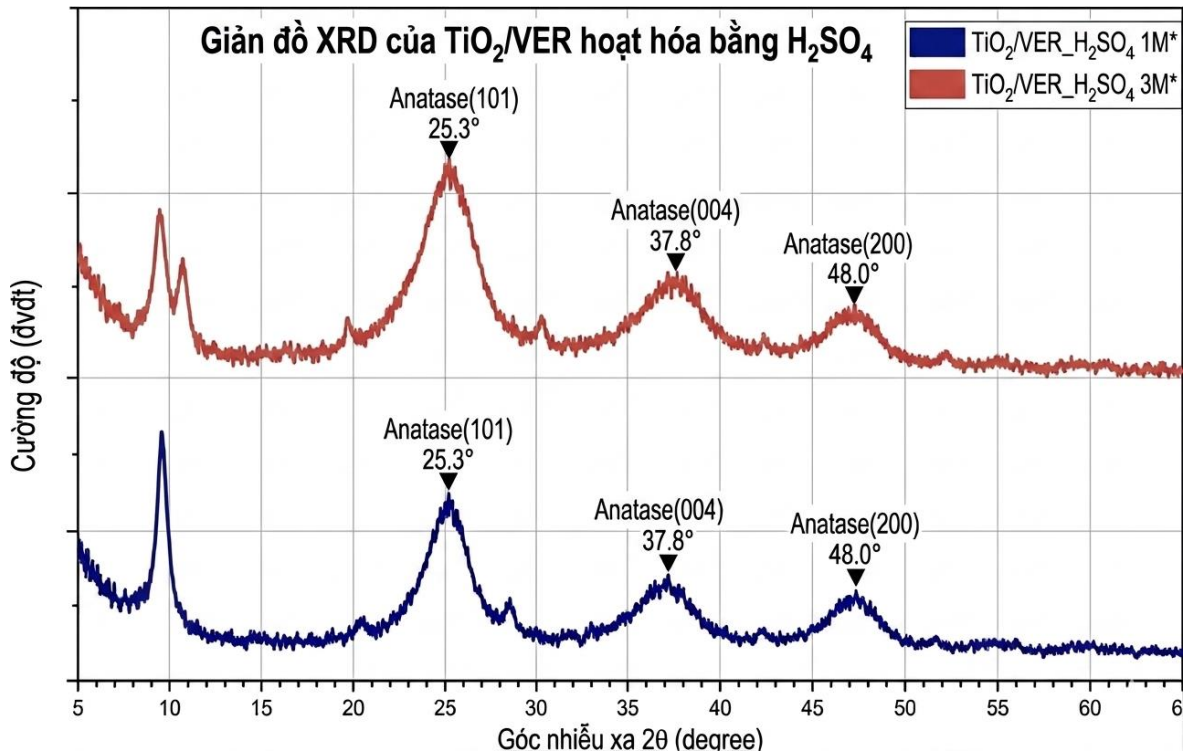
a) Vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl 1M}$ b) Vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl 3M}$ Hình 3.3. Ảnh SEM của  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl 1M}$  và  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl 3M}$ 

Ảnh SEM của  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl 1M}$  và  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl 3M}$  sau khi ngâm VER trong axit HCl, nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 3 giờ được thể hiện tương ứng trong hình 3.3(a,b). Bề mặt vật liệu có sự biến đổi đáng kể, do đặc tính của axit có khả năng làm oxy hóa các tạp chất vô cơ nên bề mặt VER xuất hiện các vết nứt và phân tách thành nhiều mảnh nhỏ hơn và tạo cho các hạt  $\text{TiO}_2$  có thể dễ dàng bám dính trên VER hơn. Hình 3.3 cho thấy,  $\text{TiO}_2$  được bám dính trên bề mặt vật liệu VER\_HCl 3M tốt hơn so với Ver\_HCl 1M.

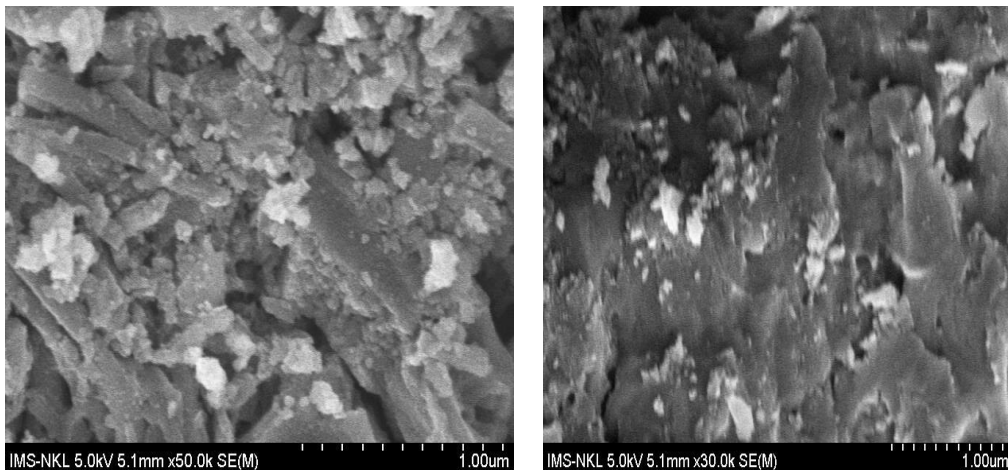
### 3.2.2. Biến tính $\text{TiO}_2/\text{VER}$ bằng axit sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Vật liệu  $\text{TiO}_2$  tẩm phủ trên vermiculite (VER) biến tính bằng axit sulfuric, ký hiệu  $\text{TiO}_2/\text{VER\_H}_2\text{SO}_4$ . Giản đồ XRD của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER\_H}_2\text{SO}_4$  sử dụng nồng độ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M và 3M được trình bày tương ứng trong hình 3.4. Giản đồ XRD của vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  hoạt hóa bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cho thấy cả hai mẫu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M đều hình thành pha anatase đặc trưng của  $\text{TiO}_2$  sau quá trình xử lý nhiệt ở  $500^\circ\text{C}$ . Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện tại các vị trí  $2\theta \approx 25,3^\circ$ ;  $37,8^\circ$  và  $48,0^\circ$ , tương ứng với các mặt tinh thể (101), (004) và (200).

Ngoài các đỉnh anatase chính, giản đồ còn xuất hiện nền nhiễu xạ trong vùng  $20^\circ$ - $35^\circ$  có thể cho thấy vật liệu chưa đạt độ kết tinh hoàn toàn. So sánh hai mẫu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M cho thấy sự khác biệt về cường độ và độ sắc nét của các đỉnh anatase không đáng kể. Các đỉnh anatase của mẫu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M thể hiện độ sắc nét cao hơn đôi chút so với mẫu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, cho thấy việc tăng nồng độ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  từ 1M lên 3M không làm thay đổi đáng kể độ kết tinh của  $\text{TiO}_2$  trên bề mặt VER.



Hình 3.4. Nhiễu xạ tia X của mẫu TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M và 3M



Hình 3.5. Ảnh SEM: TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (trái) TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M (phải)

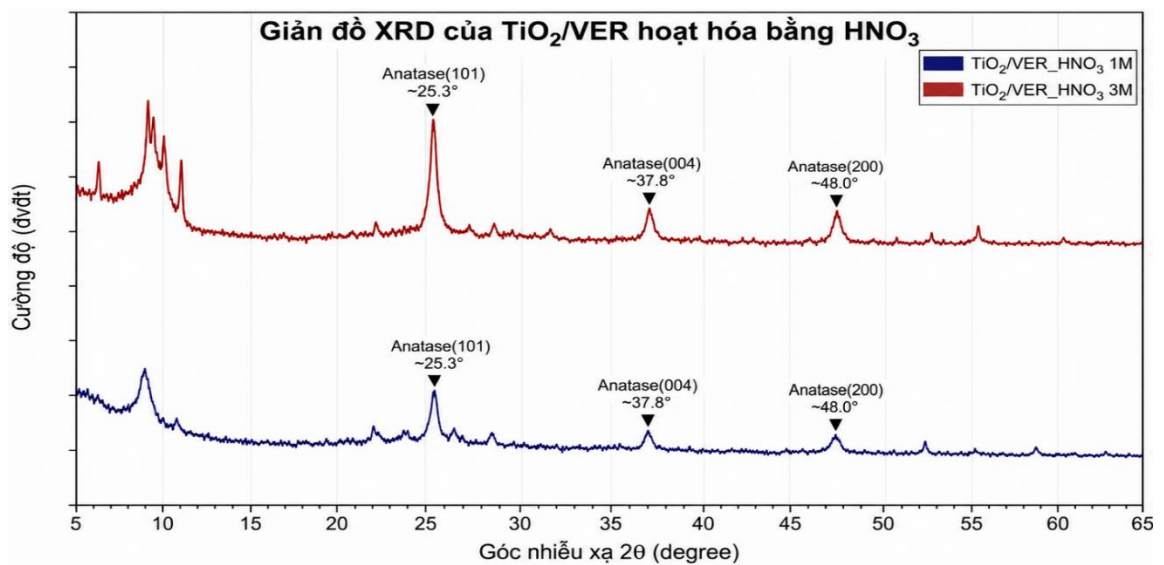
Kết quả ảnh SEM được thể hiện ở hình 3.5 cho biết, khoáng VER trước và sau biến tính có thay đổi rõ ràng. Bề mặt vật liệu trước biến tính trơn, nhẵn còn sau khi đã biến tính và phủ TiO<sub>2</sub> thì gồ ghề, thô ráp hơn và xuất hiện những hạt tinh thể trắng có kích thước hạt khoáng vài chục nm bám lên chính là của TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Biến tính TiO<sub>2</sub>/VER bằng axit nitric (HNO<sub>3</sub>)

Hình 3.6 giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO<sub>2</sub>/VER biến tính trong dung dịch HNO<sub>3</sub> 1M và 3M. Giản đồ XRD của hệ TiO<sub>2</sub>/VER hoạt hóa bằng HNO<sub>3</sub> cho thấy sự phát triển rõ rệt của pha anatase khi tăng nồng độ axit từ 1M lên 3M. Ở cả hai mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của anatase TiO<sub>2</sub>

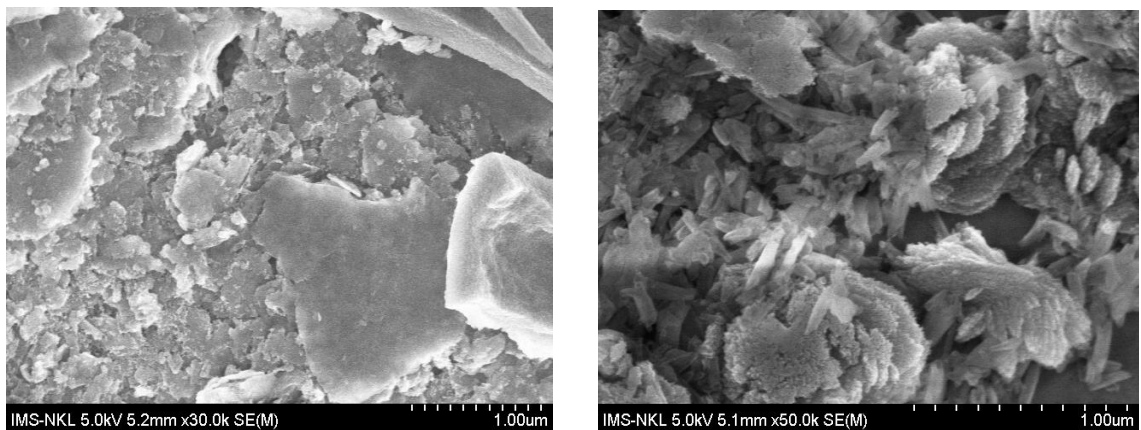
tại  $2\theta \approx 25,3^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ$ , tương ứng với các mặt mạng (101), (004) và (200). Đáng chú ý, ngoài các đỉnh của pha anatase, giản đồ còn xuất hiện các đỉnh rõ ở vùng góc thấp, cho thấy có thể còn tồn tại của các khoáng silicat dạng lớp trong cấu trúc nền VER vẫn được duy trì sau quá trình hoạt hóa. Điều này chứng tỏ quá trình xử lý bằng  $\text{HNO}_3$  không phá hủy cấu trúc khoáng nền mà chủ yếu tạo điều kiện cho sự hình thành và phát triển pha  $\text{TiO}_2$  trên bề mặt vật liệu.

Bên cạnh đó, phổ nhiễu xạ của mẫu  $\text{HNO}_3$  3M có nền tín hiệu ổn định hơn và mức nhiễu thấp hơn, phản ánh mức độ trật tự tinh thể cao hơn trong vật liệu sau nung. Các tín hiệu yếu còn lại được cho là liên quan đến một số pha khoáng tự nhiên tồn tại trong nền VER.



Hình 3.6. Nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HNO}_3$  1M và 3M

Điều này cũng phù hợp khi xem xét ảnh SEM của hai mẫu  $\text{TiO}_2/\text{Ver\_HNO}_3$  1M và  $\text{TiO}_2/\text{Ver\_HNO}_3$  3M.



Hình 3.7. (trái) Vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{Ver\_HNO}_3$  1M; (phải) Vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{Ver\_HNO}_3$  3M

### 3.2.4. So sánh và lựa chọn tác nhân biến tính

Từ các kết quả phân tích XRD và SEM của các mẫu vật liệu TiO<sub>2</sub>/VER được biến tính bằng các axit khác nhau (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HNO<sub>3</sub>), có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về cấu trúc bề mặt và mức độ phân bố của TiO<sub>2</sub> trên nền VER. Đối với mẫu xử lý bằng HCl, bề mặt vật liệu đã có sự biến đổi nhất định do quá trình loại bỏ tạp chất và hình thành một số khe nứt. Điều này góp phần cải thiện khả năng bám dính của TiO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, mức độ phát triển cấu trúc bề mặt chưa thực sự rõ rệt, do đó khả năng phân tán TiO<sub>2</sub> vẫn còn hạn chế. Trong trường hợp xử lý bằng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mặc dù vẫn quan sát được sự hình thành pha anatase của TiO<sub>2</sub>, nhưng hiệu quả cải thiện cấu trúc bề mặt không cao. Ngoài ra, sự tồn tại của các gốc sunfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) trên bề mặt có thể ảnh hưởng đến khả năng phân bố của TiO<sub>2</sub>, dẫn đến hiệu quả không cao so với các tác nhân khác. Đối với mẫu xử lý bằng HNO<sub>3</sub>, bề mặt VER bị biến đổi mạnh hơn so với hai trường hợp còn lại. Cấu trúc lớp bị phá vỡ đáng kể, tạo ra nhiều khe nứt và lỗ xốp, làm tăng diện tích bề mặt và số lượng vị trí hoạt động. Nhờ đó, các hạt TiO<sub>2</sub> có thể phân bố đồng đều hơn trên bề mặt vật liệu. Từ các phân tích trên, có thể kết luận rằng HNO<sub>3</sub> là hoá chất biến tính phù hợp trong nghiên cứu này do khả năng cải thiện cấu trúc bề mặt và hỗ trợ phân tán TiO<sub>2</sub> hiệu quả hơn so với HCl và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vì vậy, vật liệu TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub> được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

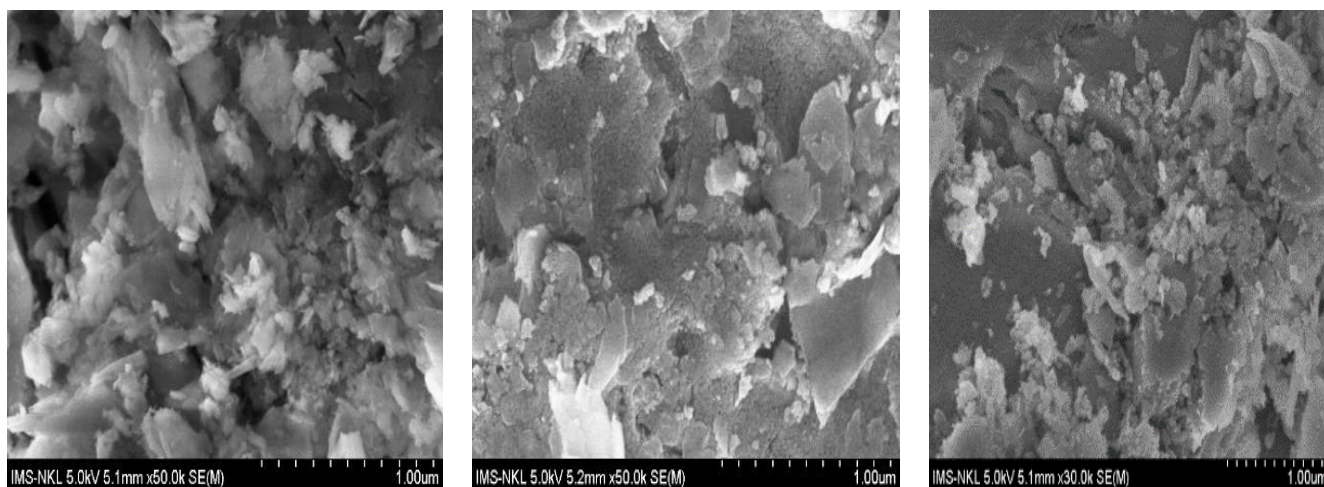
*Bảng 3.1 So sánh ảnh hưởng của các axit biến tính đến vật liệu TiO<sub>2</sub>/VER*

Axit biến tính	Kết quả SEM	Kết quả XRD	Mức độ phân tán TiO <sub>2</sub>	Thực nghiệm	Hạn chế
HCl	Bề mặt biến đổi nhẹ, tạo khe nứt nhỏ, loại bỏ một phần tạp chất	Pha anatase xuất hiện, cường độ chưa cao	Trung bình	Cho thấy cải thiện khả năng bám dính TiO <sub>2</sub>	Mức độ phát triển bề mặt còn hạn chế
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cấu trúc lớp ít thay đổi, bề mặt kém phát triển	Pha anatase vẫn quan sát được, nhưng cường độ đỉnh suy giảm có thể do ảnh hưởng nền và gốc SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Thấp	Duy trì cấu trúc nền vermiculite	Sự hiện diện SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> có thể ảnh hưởng đến phân bố TiO <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub>	Phá vỡ cấu trúc lớp, tạo nhiều khe nứt và lỗ xốp	Đỉnh anatase rõ, cường độ thể hiện xu hướng cao hơn	Cao	Cho thấy tăng khả năng tiếp xúc bề mặt và phân tán TiO <sub>2</sub> tốt hơn	-

### 3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa VER đến sự hình thành lớp phủ TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Kết quả đánh giá bằng SEM theo thời gian hoạt hóa

Từ kết quả phân tích ở mục 3.2 cho thấy nồng độ axit 3M cho khả năng hình thành pha anatase tốt hơn, do đó các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa tiếp theo được thực hiện với nồng độ axit 3M. Các mẫu được ngâm trong dung dịch axit với thời gian 24h và 36h. VER ngâm trong thời gian 24h và 36 h được kí hiệu; VER\_24 và VER\_36. Sau khi hoạt hoá, các mẫu được vớt và sấy ở 100°C trong 1 giờ. Mang VER này ngâm vào trong dung dịch sol TiO<sub>2</sub>. Thành phần của dung dịch sol TiO<sub>2</sub> bao gồm hỗn hợp TTIP, DEA và EtOH với tỷ lệ mol lần lượt là 1:1:34. Lớp phủ TiO<sub>2</sub>, được nung chậm đến 500°C và sau đó giữ ở nhiệt độ đó trong 3 giờ. Quy trình xử lý nhiệt cho tất cả các mẫu được thực hiện là giống nhau. Các mẫu VER sau khi biến tính trong các nồng độ axit khác nhau được phủ sol TiO<sub>2</sub>. Hình 3.8 a,b,c là kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu TiO<sub>2</sub>/VER khi ngâm VER trong trong dung dịch sol TiO<sub>2</sub>.

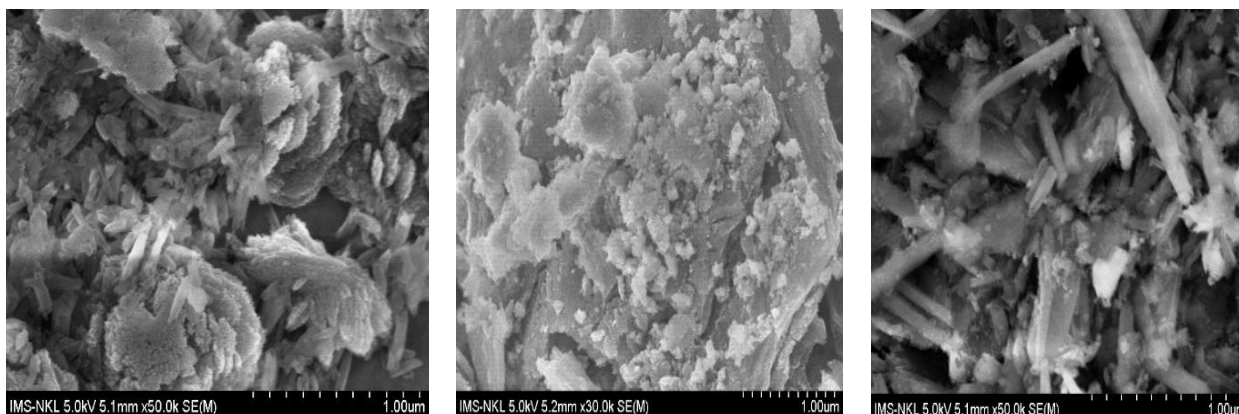


H3.8a: TiO<sub>2</sub>/VER khi VER biến tính trong HNO<sub>3</sub> 3M 24h      H3.8b: TiO<sub>2</sub>/VER khi VER biến tính trong H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M 24h      H3.8c: TiO<sub>2</sub>/VER khi VER biến tính trong HCl 3M 24h

*Hình 3.8. Ảnh hiển vi điện tử quét TiO<sub>2</sub>/VER\_24h*

Tương tự, hình 3.9 trình bày ảnh SEM của các mẫu VER được hoạt hóa trong thời gian 36 h trước khi phủ sol TiO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy khi tăng thời gian hoạt hóa từ 24 h lên 36 h, lớp phủ TiO<sub>2</sub> trên bề mặt VER trở nên đồng đều và dày đặc hơn. Đặc biệt, mẫu hoạt hóa trong dung dịch HNO<sub>3</sub> cho thấy các hạt TiO<sub>2</sub> phân bố tương đối đồng nhất và có độ bám dính tốt trên bề mặt vật liệu mang. Điều này cho thấy thời gian hoạt hóa thích hợp có thể cải thiện khả năng

hình thành lớp phủ  $\text{TiO}_2$  và góp phần nâng cao đặc tính quang xúc tác của vật liệu.



H3.9a:  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  khi VER biến tính trong  $\text{HNO}_3$  3M 36h

H3.9b:  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  khi VER biến tính trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M 36h

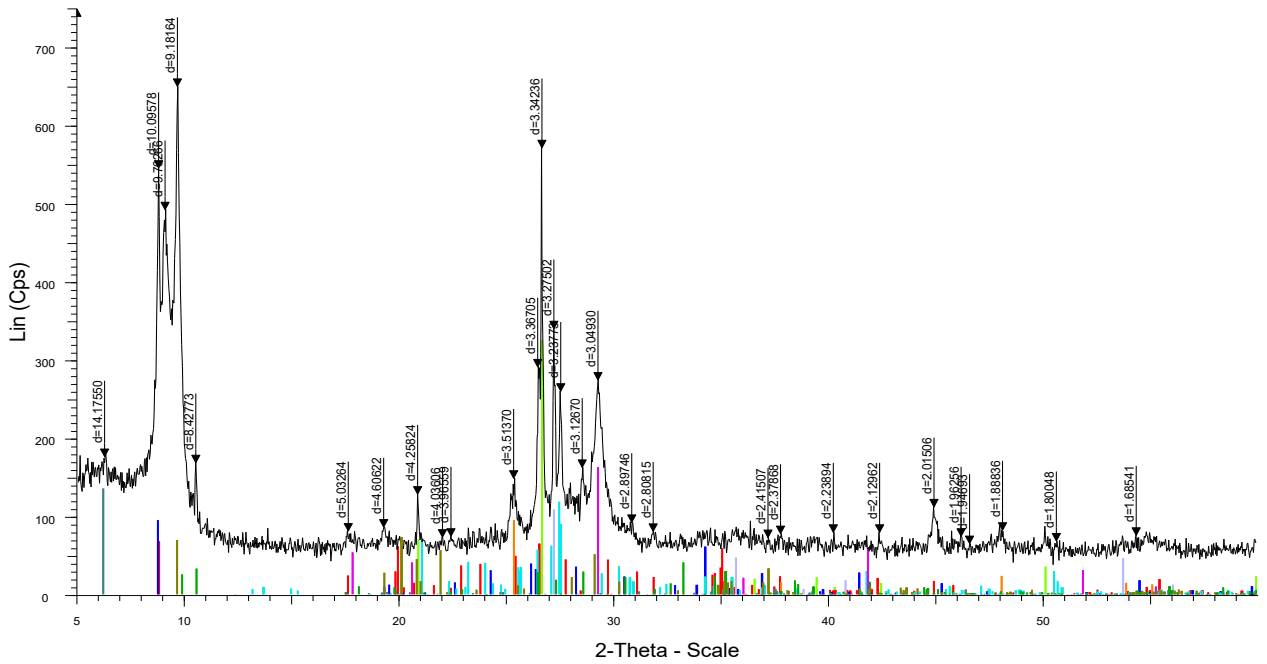
H3.9c:  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  khi VER biến tính trong  $\text{HCl}$  3M 36h

*Hình 3.9. Ảnh hiển vi điện tử quét mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  36h*

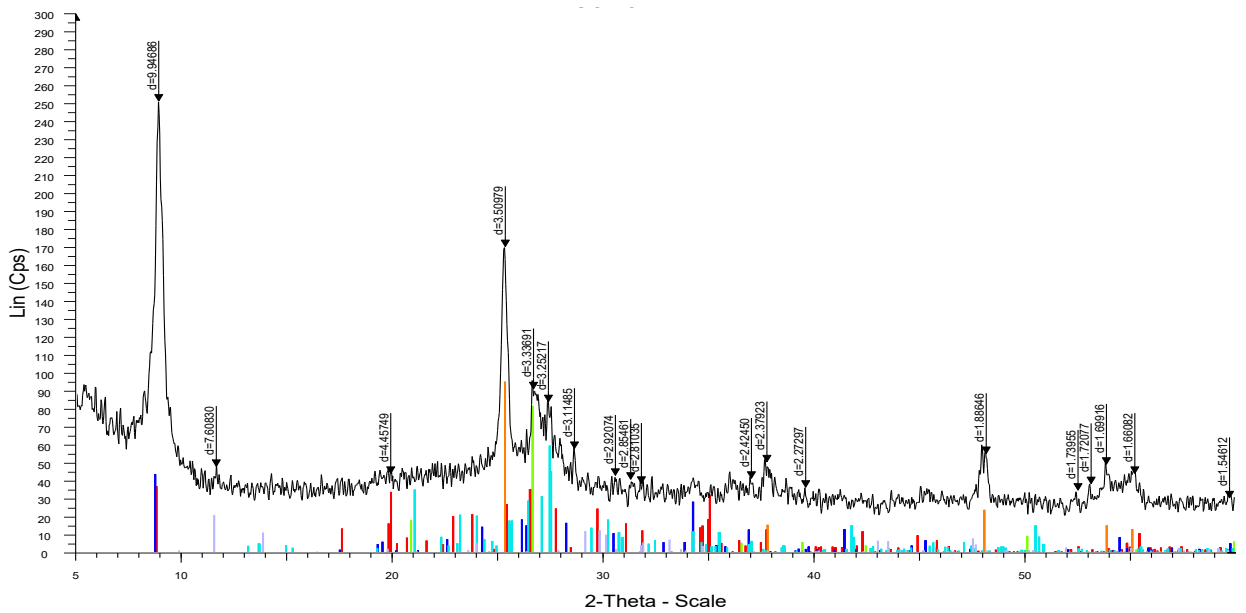
### 3.3.2. Kết quả phân tích XRD theo thời gian hoạt hóa

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  sau khi xử lý nhiệt ở  $500^\circ\text{C}$  đều hình thành pha anatase đặc trưng của  $\text{TiO}_2$ . Các vị trí đỉnh nhiễu xạ quan sát được phù hợp với cấu trúc tinh thể anatase của  $\text{TiO}_2$  theo dữ liệu chuẩn JCPDS. Tất cả các mẫu đều xuất hiện đỉnh phản xạ đặc trưng của pha anatase tại mặt tinh thể (101), đồng thời xuất hiện các đỉnh anatase tại các mặt tinh thể (004) và (200) với cường độ thấp hơn. Điều này chứng tỏ cấu trúc tinh thể anatase đã được hình thành sau quá trình xử lý nhiệt.

Hình 3.10a và 3.10b trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  được biến tính trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  3M với thời gian hoạt hóa lần lượt là 24 h và 36 h. Kết quả cho thấy đỉnh nhiễu xạ anatase của mẫu ngâm 36 h có xu hướng hẹp và rõ nét hơn so với mẫu 24 h. Đồng thời, cường độ đỉnh nhiễu xạ anatase của mẫu 36 h cũng cao hơn đáng kể so với các mẫu còn lại. Điều này cho thấy quá trình hoạt hóa trong  $\text{HNO}_3$  trong thời gian dài hơn có thể góp phần cải thiện mức độ kết tinh của vật liệu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ .



Hình 3.10a. Nhiễu xạ tia X của mẫu  $TiO_2/VER$  nhúng trong  $HNO_3$  3M thời gian 24h

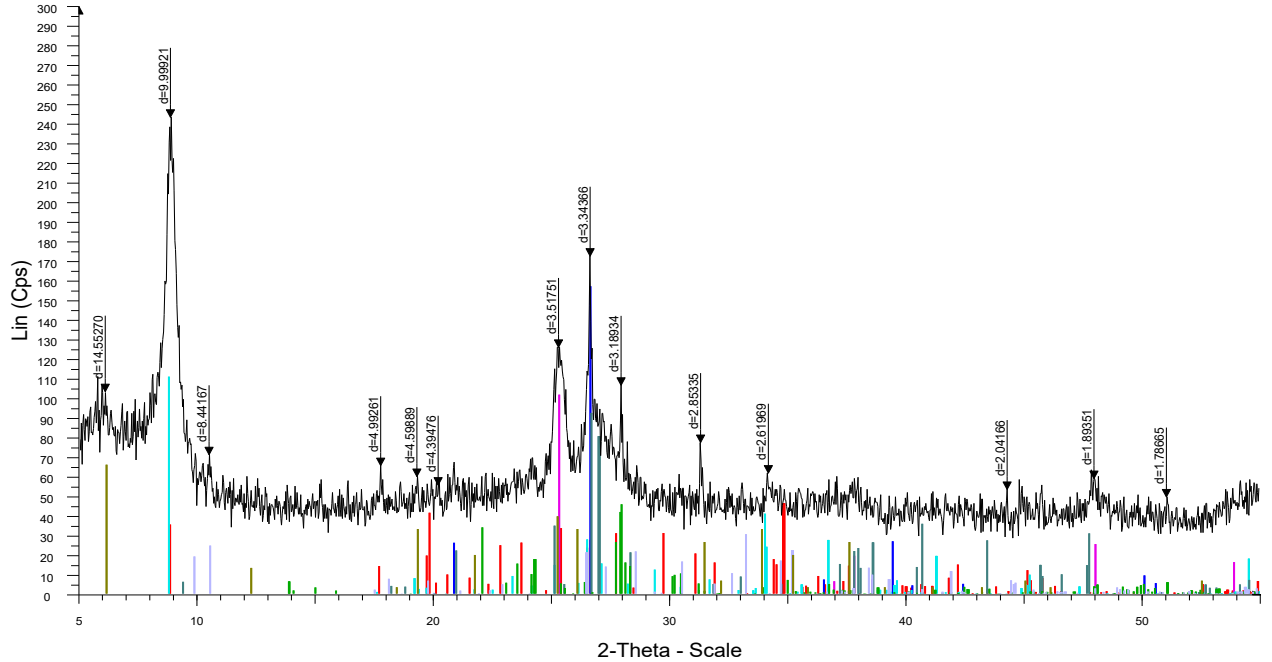


Hình 3.10b. Nhiễu xạ tia X của mẫu  $TiO_2/VER$  ngâm trong  $HNO_3$  3M thời gian 36h

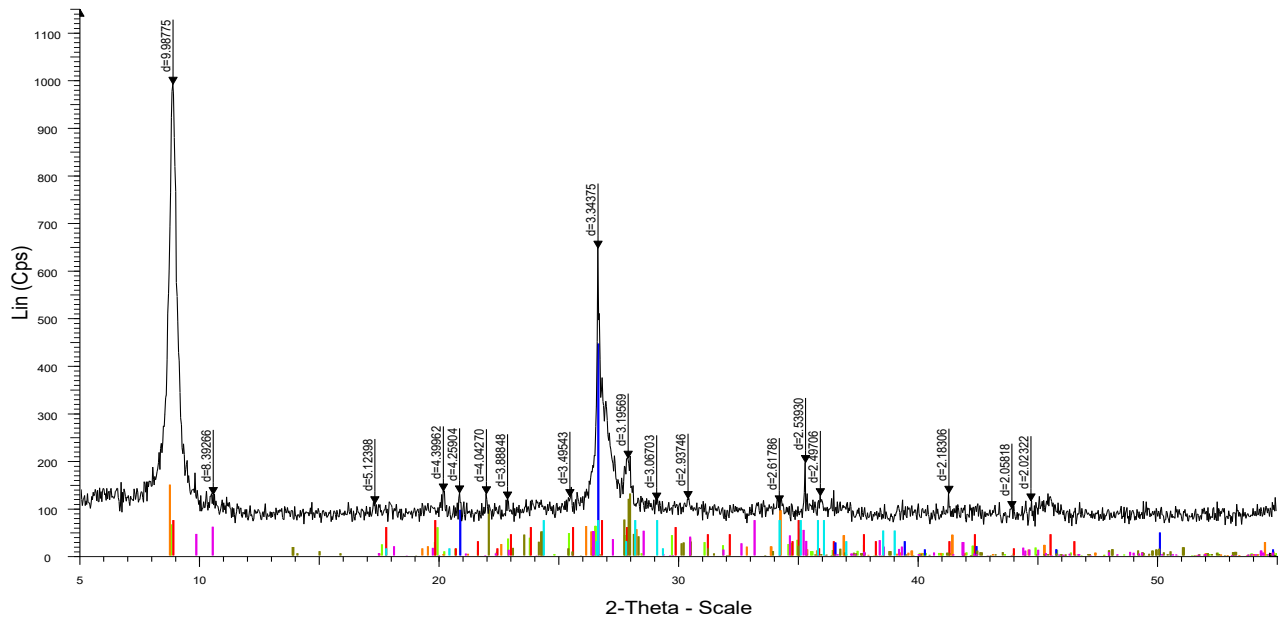
Đối với mẫu  $TiO_2/VER$  được biến tính trong môi trường axit  $H_2SO_4$  3M, cường độ đỉnh nhiễu xạ  $TiO_2$  trong các mẫu gần tương tự nhau, không thấy sự khác biệt lớn khi hoạt hoá mẫu ở thời gian 24 h và 36 h tương ứng trong hình 3.11 và hình 3.12.

Đối với dung dịch HCl cũng là tương tự, cường độ đỉnh nhiễu xạ anatase  $TiO_2/VER$  trong các mẫu đã biến tính ở thời gian hoạt hoá khác nhau đều chênh lệch là không đáng kể.

Khi so sánh 3 môi trường axit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{HCl}$ . Kết quả trong hình 3.10, 3.11, 3.12 cho thấy mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  được biến tính trong  $\text{HNO}_3$  ở nồng độ 3M trong 36h là khả quan nhất, cường độ đỉnh nhiễu xạ anatase  $\text{TiO}_2$  là mạnh nhất và rõ nét nhất so với các mẫu còn lại.



Hình 3.11. Nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  ngâm trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M thời gian 24h



Hình 3.12. Nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  ngâm trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M thời gian 36h

### 3.3.3. Kết quả đo thế Zeta của các mẫu $\text{TiO}_2/\text{VER}$

Với các kết quả thu được, có thể thấy mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  sử dụng VER hoạt hóa trong môi trường  $\text{HNO}_3$  cho hiệu quả tốt hơn so với các mẫu còn lại. Do đó, luận văn tiến hành đánh giá đặc tính bề mặt của vật liệu thông qua phép đo thế zeta. Kết quả ở bảng 3.2 cho thấy mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HNO}_3$  3M có giá trị thế

zeta âm lớn hơn về độ lớn tuyệt đối so với các mẫu khác. Điều này cho thấy bề mặt vật liệu có xu hướng ổn định phân tán tốt hơn trong môi trường nước nhờ lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt tăng lên, từ đó có thể góp phần hạn chế sự kết tụ của các hạt vật liệu.

*Bảng 3.2. Giá trị thế Zeta của TiO<sub>2</sub>/VER và TiO<sub>2</sub>/VER biến tính trong axit HNO<sub>3</sub>*

Mẫu vật liệu	Thế Zeta (mV)	Độ lệch Zeta (mV)	Độ dẫn (mS/cm)
TiO <sub>2</sub> /VER	-29,5	8,44	0,0055
TiO <sub>2</sub> /VER_HNO <sub>3</sub> 1M	-24,1	45,6	0,00857
TiO <sub>2</sub> /VER_HNO <sub>3</sub> 2M	-25,2	49,8	0,0097
TiO <sub>2</sub> /VER_HNO <sub>3</sub> 3M	-34,8	8,28	0,00417

### 3.4. Nghiên cứu pha tạp đồng thời Fe,Co vào mạng tinh thể TiO<sub>2</sub>

Vật liệu VER sau khi hoạt hóa bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> ở các nồng độ khác nhau cho thấy cấu trúc bề mặt trở nên gồ ghề và phát triển mao quản rõ hơn so với vật liệu ban đầu. Theo kết quả BET trình bày trong bảng 3.4, mẫu VER hoạt hóa bằng HNO<sub>3</sub> 3M có diện tích bề mặt riêng lớn nhất, đạt 351 m<sup>2</sup>/g, cao hơn khoảng 5,85 lần so với VER thô ban đầu. Do đó, luận văn lựa chọn mẫu VER hoạt hóa bằng HNO<sub>3</sub> 3M làm vật liệu nền cho quá trình sol-gel phủ TiO<sub>2</sub> đồng pha tạp Fe và Co.

Dung dịch tiền chất của sol TiO<sub>2</sub> bao gồm hỗn hợp TTIP, DEA và EtOH với tỷ lệ mol lần lượt là 1:1:34. Dung dịch được khuấy nhẹ tại nhiệt độ phòng trong vòng 5 giờ. Dung dịch sol TiO<sub>2</sub> được pha tạp đồng thời Fe<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup> được điều chế bằng cách thêm Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O và Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O vào dung dịch sol, với tỷ lệ mol Fe<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> và Co<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup> lần lượt là 2%, 4% và 6%. Tỷ lệ mol Fe:Co được giữ không đổi (1:1) trong tất cả các mẫu. VER biến tính (2 gam) được ngâm trong dung dịch TiO<sub>2</sub> pha tạp (Fe,Co) trong 60 phút, để đảm bảo quá trình thấm ướt và hấp phụ tiền chất. Sau đó, mẫu được sấy khô ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, tiếp theo là sấy ở 90°C trong 2 giờ. Quy trình phủ sol-gel được lặp lại 3 lần nhằm tăng độ bám dính và lượng TiO<sub>2</sub> cố định trên bề mặt VER. Sau quá trình phủ, vật liệu được nung ở 500°C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút. Cuối cùng, mẫu được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng.

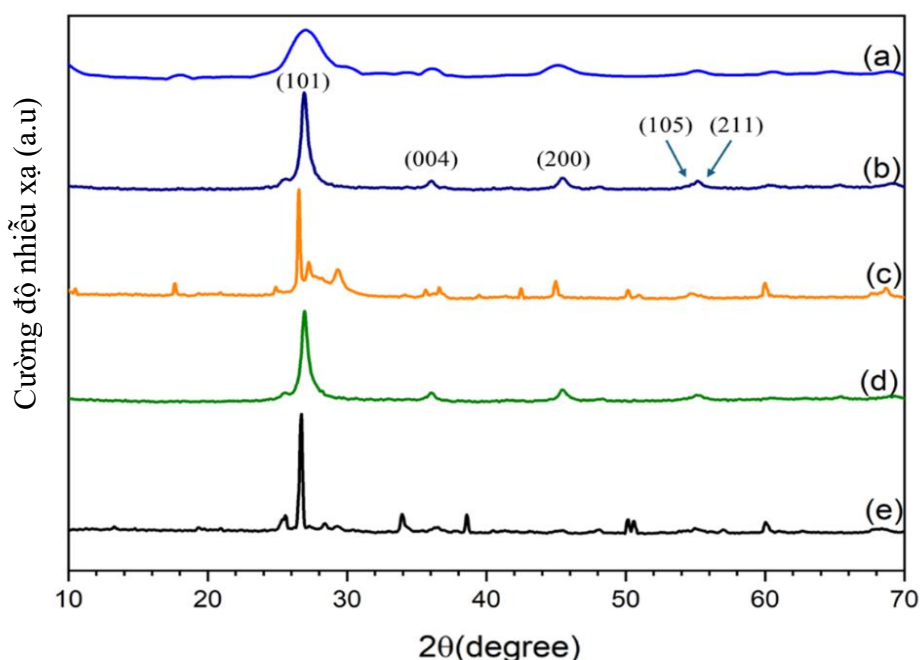
Các bước ngâm, sấy khô và ủ được lặp lại ba lần để thu được TiO<sub>2</sub> tinh khiết và TiO<sub>2</sub> được pha tạp (Fe,Co) cố định trên VER. Các mẫu VER, sau khi được biến tính bằng các axit khác nhau (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) và cố định với TiO<sub>2</sub>, được ký hiệu là TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và TiO<sub>2</sub>/VER\_HCl.

### 3.4.1. Nghiên cứu cấu trúc tinh thể của hệ vật liệu

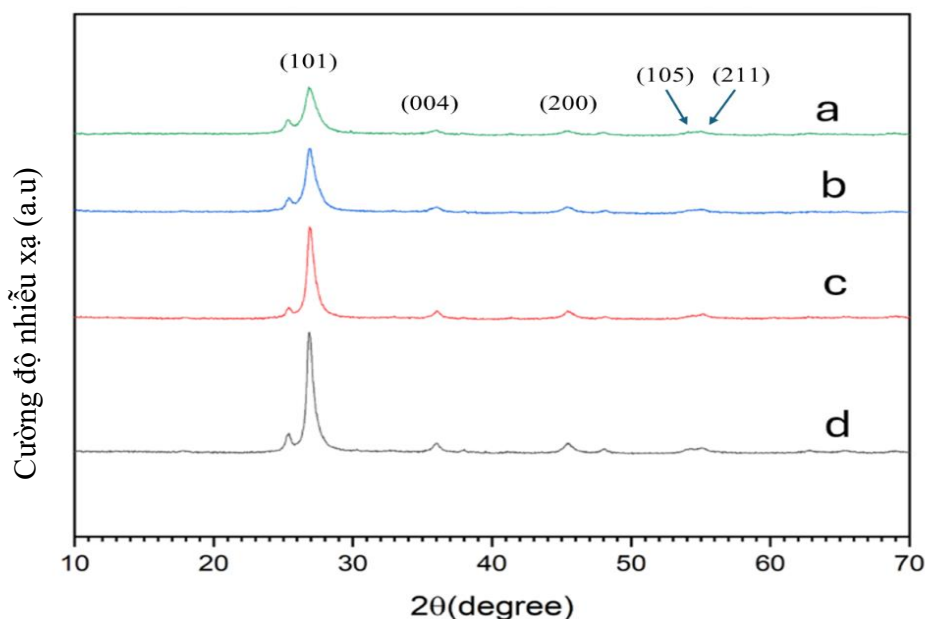
Hình 3.13 và hình 3.14 minh họa phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ . Đối với các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ , có thể quan sát rõ đỉnh nhiễu xạ đáng kể ở  $25,4^\circ$ , được xác định là mặt phẳng (101) của anatase  $\text{TiO}_2$ . Sau khi biến tính vật liệu mang VER bằng axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  hoặc  $\text{HNO}_3$ , vị trí các đỉnh vẫn không thay đổi, tuy nhiên, cường độ của các đỉnh  $\text{TiO}_2$  anatase tăng lên so với các đỉnh tương ứng quan sát được ở các mẫu chưa qua xử lý. Ngoài ra, đỉnh nhiễu xạ anatase  $\text{TiO}_2$  ở  $25,4^\circ$  của VER được xử lý bằng  $\text{HNO}_3$  hẹp hơn một chút so với các phương pháp xử lý bằng axit khác, cho thấy cho thấy mức độ kết tinh của  $\text{TiO}_2$  được cải thiện.

Trong giản đồ XRD của các mẫu  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$ , không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng của pha oxit kim loại dạng tinh thể. Kết quả này tương tự một số nghiên cứu trước đây về vật liệu  $\text{TiO}_2$  pha tạp kim loại chuyển tiếp. Điều này cho thấy các ion kim loại pha tạp có thể đã phân tán tốt trên bề mặt hoặc xâm nhập vào mạng tinh thể  $\text{TiO}_2$  mà không hình thành pha oxit riêng biệt có thể phát hiện bằng XRD. [44]

Ký hiệu: (a) VER thô trước khi biến tính, (b) XRD của  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ , (c)  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HCl 3M}$ , (d)  $\text{TiO}_2/\text{VER\_H}_2\text{SO}_4 3\text{M}$  và (e)  $\text{TiO}_2/\text{VER\_HNO}_3 3\text{M}$



Hình 3.13. Nhiễu xạ tia X của các mẫu: (a), (b), (c),(d),(e)



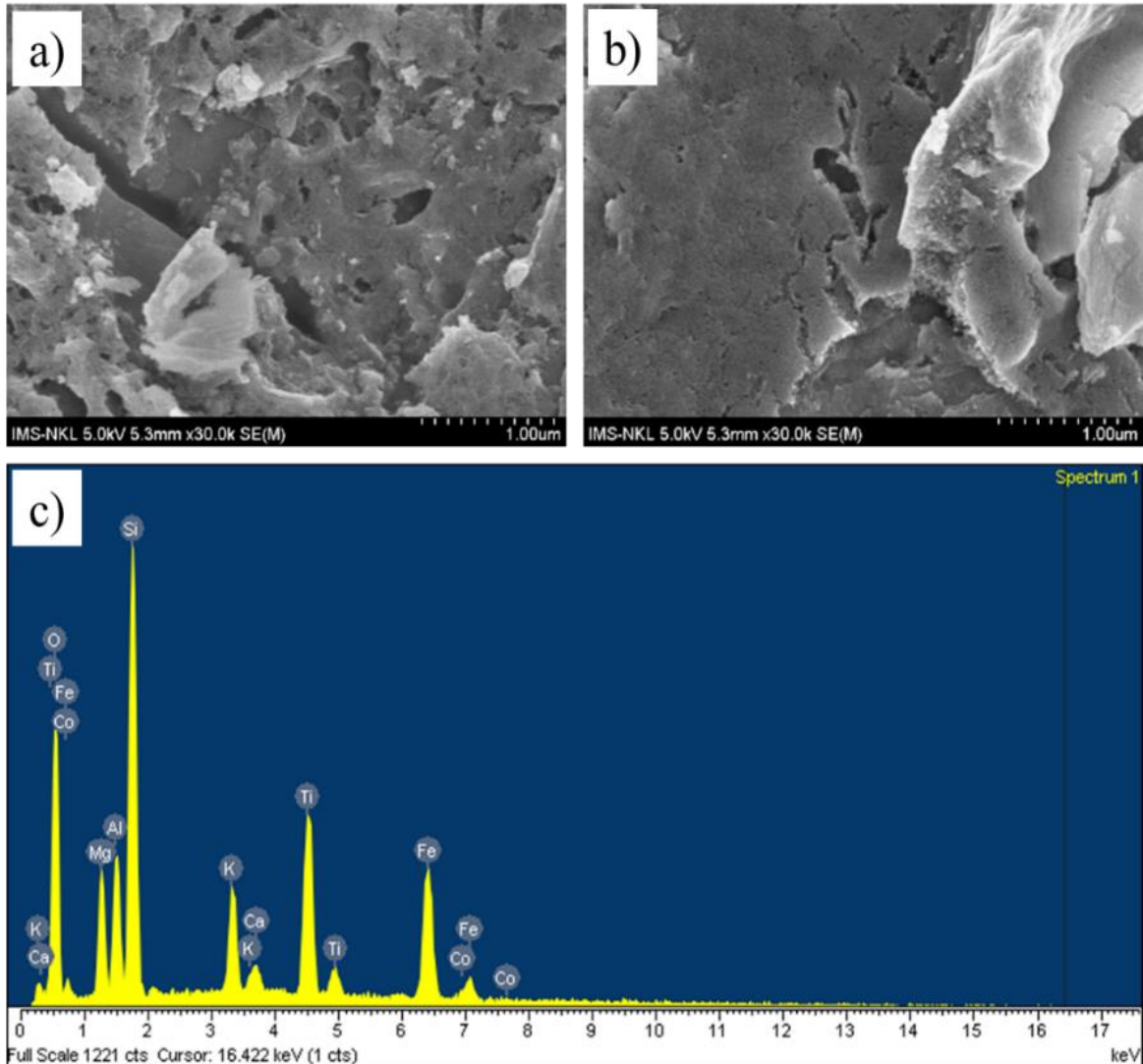
Hình 3.14. Nhiễu xạ tia X các mẫu (a)  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ ; (b)  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  2%; (c)  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  4% và (d)  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  6%

### 3.4.2. Nghiên cứu cấu trúc hình thái của hệ vật liệu

Hình 3.15 trình bày ảnh SEM và phổ EDS của mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$  được đồng pha tạp với Fe và Co. Sau khi xử lý bằng axit, vermiculite trở thành giá thể phù hợp cho  $\text{TiO}_2$ , với bề mặt phủ các hạt tròn nhỏ, có kích thước từ 5 đến 10 nm, phân bố đồng đều trên vật liệu nền. Sự phân bố đều này giúp tăng diện tích tiếp xúc giữa vật liệu xúc tác và môi trường phản ứng. Thành phần hóa học của mẫu  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), kết quả được thể hiện trong hình 3.15 và bảng 3.3. Phân tích EDS cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Ti, Fe và Co trong vật liệu, chứng tỏ quá trình pha tạp kim loại đã được thực hiện thành công. Trong đó, Fe được ghi nhận với hàm lượng tương đối cao. Tuy nhiên, trên giản đồ XRD không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng của pha oxit sắt tinh thể, cho thấy Fe có thể phân tán tốt trong nền vật liệu hoặc tồn tại dưới dạng khó phát hiện bằng phương pháp XRD.

Bảng 3.3. Thành phần nguyên tố của mẫu  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$

Nguyên tố	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Co	Ca	Total
Khối lượng (%)	5,44	5,08	4,58	14,92	3,89	10,66	13,91	0,64	0,87	100
Nguyên tử (%)	65,23	4,8	3,9	12,2	2,28	5,11	5,72	0,25	0,5	100



Hình 3.15. Hình vi điện tử quét và phổ EDS

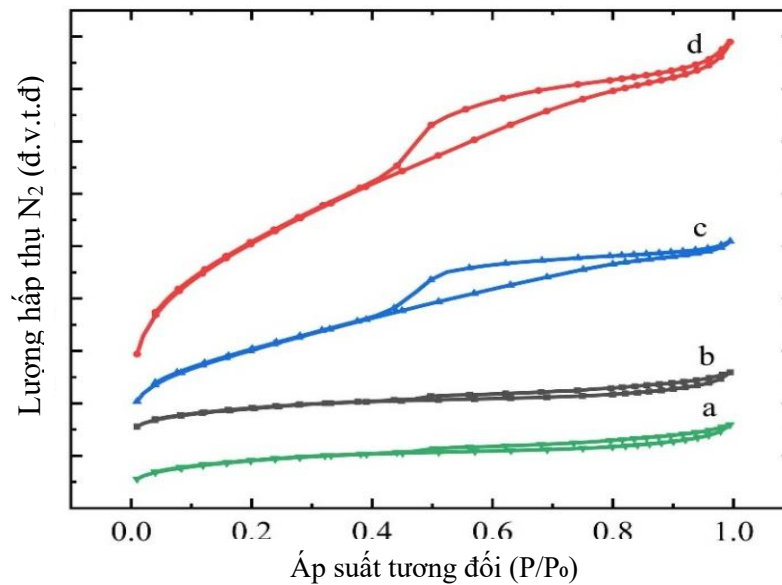
(a): TiO<sub>2</sub>/VER, (b): (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER; phổ EDS (c): (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER

### 3.4.3. Nghiên cứu diện tích bề mặt riêng của hệ vật liệu

Diện tích bề mặt lớn sẽ nâng cao hiệu quả hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác. Hình 3.16 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ của các mẫu TiO<sub>2</sub>/VER, được sử dụng để xác định diện tích bề mặt, thể tích mao quản và kích thước mao quản. Tất cả các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ của TiO<sub>2</sub>/VER đều thuộc loại IV theo phân loại IUPAC, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Kết quả cho thấy rõ ràng rằng diện tích bề mặt riêng của TiO<sub>2</sub>/VER tăng lên sau quá trình xử lý axit. Hơn nữa, (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER hoạt hóa bằng HNO<sub>3</sub> thể hiện diện tích bề mặt riêng lớn nhất, cao hơn 2,2 lần so với VER hoạt hóa bằng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và cao hơn 3,8 lần so với VER hoạt hóa bằng HCl. Khung xốp có thể được tạo ra khi axit HNO<sub>3</sub> mạnh loại bỏ các hợp chất nhôm hoặc silica. Sự gia tăng hấp phụ N<sub>2</sub> trong vùng áp suất tương đối trung bình

( $P/P_0 \approx 0,4-0,8$ ) liên quan đến hiện tượng ngưng tụ mao quản trong các mao quản kích thước trung bình. Có thể thấy rằng VER được xử lý bằng axit  $HNO_3$  trở thành chất mang hỗ trợ hệ vật liệu  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER$  tăng diện tích bề mặt và phát triển cấu trúc mao quản.

Các phép đo thế zeta được thực hiện để xác định độ ổn định của hỗn hợp  $TiO_2/VER$  trong dung dịch. Các giá trị thế zeta cho  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}HNO_3$ ,  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}H_2SO_4$  và  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}HCl$  được thể hiện trong bảng 3.4. Mẫu  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}HNO_3$  thể hiện thế zeta âm nhất, cho thấy lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt tăng lên, do đó hạn chế sự kết tụ của  $TiO_2$  trong hệ vật liệu.



Hình 3.16. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ  $N_2$

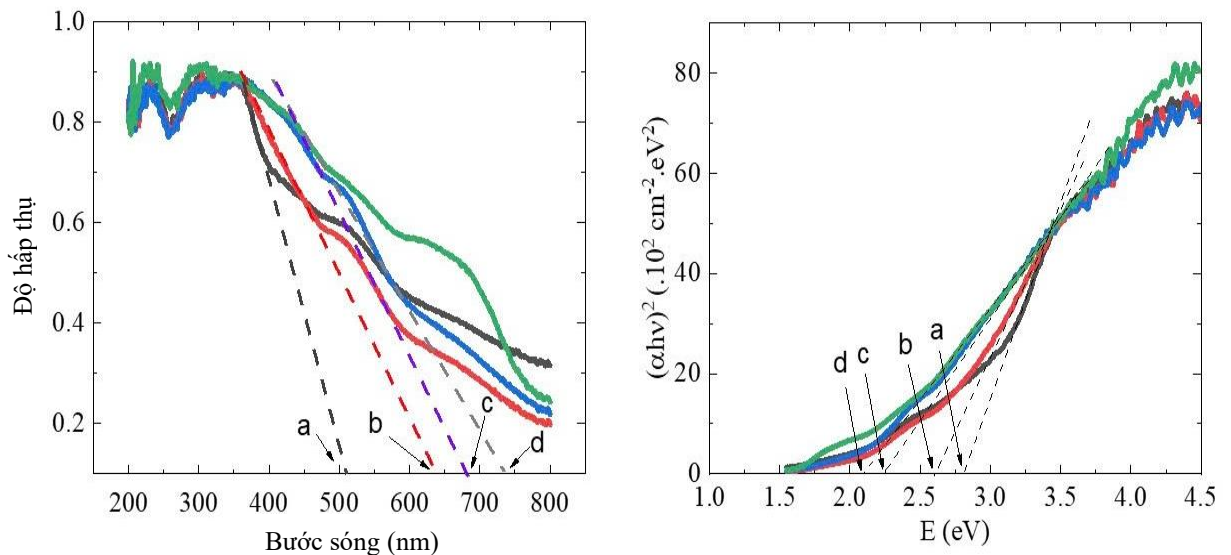
(a) VER; (b)  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}HCl$ ; (c)  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}H_2SO_4$  và (d)  $(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}HNO_3$ .

Bảng 3.4. Các đặc trưng bề mặt và thông số zeta của vật liệu

Mẫu vật liệu	S ( $m^2/g$ )	V ( $cm^3/g$ )	d(Å)	$U_P$ (mV)	$U_D$ (mV)
VER thô	60	0,049	32,9		
$(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}HCl$	94	0,079	33,7	-24,1	45,6
$(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}H_2SO_4$	161	0,134	33,2	-25,2	49,8
$(Fe,Co)_{-}TiO_2/VER_{-}HNO_3$	351	0,275	31,3	-34,8	8,28

### 3.4.4. Nghiên cứu hấp thụ ánh sáng của hệ vật liệu

Phổ UV-Vis được sử dụng để đánh giá mức độ thu nhận ánh sáng của các mẫu. Hình 3.17 thể hiện độ hấp thụ quang học của các mẫu  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ ,  $\text{Fe-TiO}_2/\text{VER}$ ,  $\text{Co-TiO}_2/\text{VER}$  và  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  trong phạm vi 200-800 nm. Kết quả cho thấy các bờ hấp thụ của các mẫu đều nằm trong vùng quang phổ nhìn thấy được. Khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến có thể liên quan đến sự hiện diện của các tạp chất chứa Fe tự nhiên trong VER. So với  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ , tất cả các phổ hấp thụ của các mẫu  $\text{Fe-TiO}_2/\text{VER}$ ,  $\text{Co-TiO}_2/\text{VER}$  và  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  đều dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn (dịch chuyển đỏ), và sự dịch chuyển đỏ này rõ rệt hơn ở mẫu  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$ , từ 506 nm đến 744 nm.



Hình 3.17. Phổ UV-vis (trái) và đồ thị Tauc (phải)

(a)  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ ; (b)  $\text{Fe-TiO}_2/\text{VER}$ ; (c)  $\text{Co-TiO}_2/\text{VER}$ ; (d)  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$

Phương pháp Tauc được sử dụng để xác định năng lượng vùng cấm  $E_g$ . Hệ số hấp thụ  $\alpha$  và năng lượng ánh sáng  $h\nu$  được liên kết qua phương trình  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$  với  $n$  phụ thuộc vào cơ chế chuyển đổi điện tử. Giá trị  $E_g$  được xác định từ ngoại suy đoạn tuyến tính trên đồ thị  $(\alpha h\nu)^n$  so với  $h\nu$  và xác định điểm giao nhau với trục x. Tuy nhiên, phân tích đồ thị Tauc sử dụng  $n = 1/2$  cho thấy năng lượng vùng cấm nằm trong vùng cận hồng ngoại ( $E_g < 1,6$  eV) đối với tất cả các mẫu, điều này không phù hợp với bờ hấp thụ quan sát được. Hơn nữa, khi  $\text{TiO}_2$  được phủ trên VER, dữ liệu thực nghiệm của Luận văn chỉ ra rằng  $n = 2$  với hiệu suất chuyển đổi có độ chính xác cao nhất khi phân tích biểu đồ Tauc. Độ rộng vùng cấm quang học ước tính cho  $\text{TiO}_2/\text{VER}$ , Fe-

TiO<sub>2</sub>/VER, Co-TiO<sub>2</sub>/VER và (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER lần lượt là 2,8eV, 2,6 eV, 2,4 eV và 2,1 eV, giảm dần tương ứng. (a → b → c → d)

Việc đưa các chất pha tạp Fe và Co vào đã dẫn đến sự dịch chuyển đỏ trong bờ hấp thụ được quan sát trong phổ UV-vis. Kết quả này được giải thích là do sự hình thành các mức năng lượng trung gian liên quan đến các điện tử lớp 3d của các ion Fe<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup>, tương tác với dải dẫn của TiO<sub>2</sub>. Sự tương tác này làm giảm năng lượng vùng cấm, từ đó mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu sang vùng khả kiến.

### **3.5. Nghiên cứu loại bỏ kháng sinh NOR của vật liệu (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER**

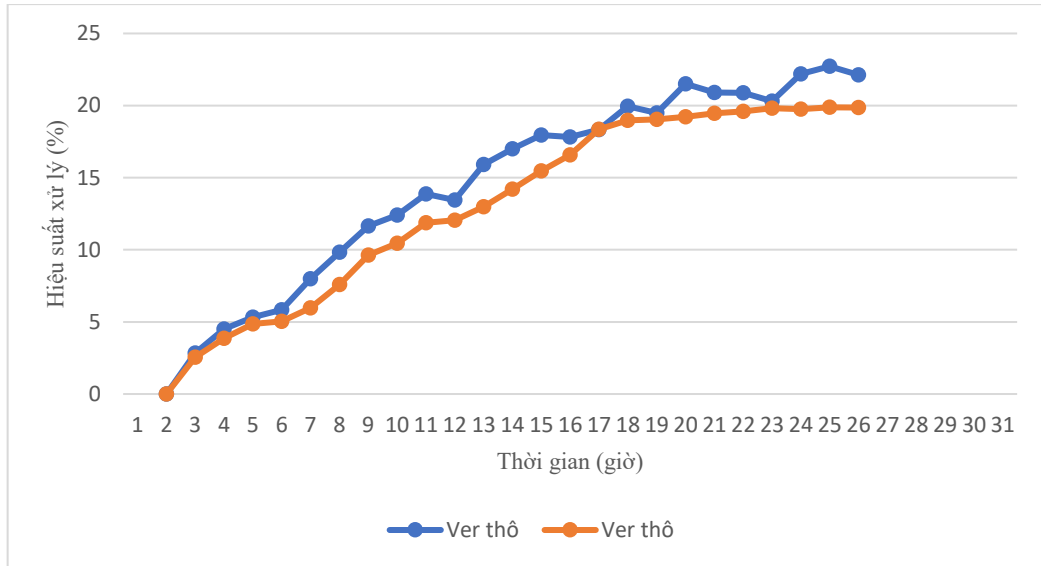
Các mẫu được pha tạp đồng thời với (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub> phủ trên VER đã được biến tính bằng HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HNO<sub>3</sub> tương ứng (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HCl; (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub>) để đánh giá khả năng xử lý norfloxacin (NOR). Các mẫu thực nghiệm được làm việc trong cả điều kiện tối và điều kiện có ánh sáng.

#### **3.5.1. Kết quả đánh giá tính chất quang xúc tác của vật liệu (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub> với tỉ lệ pha tạp khác nhau**

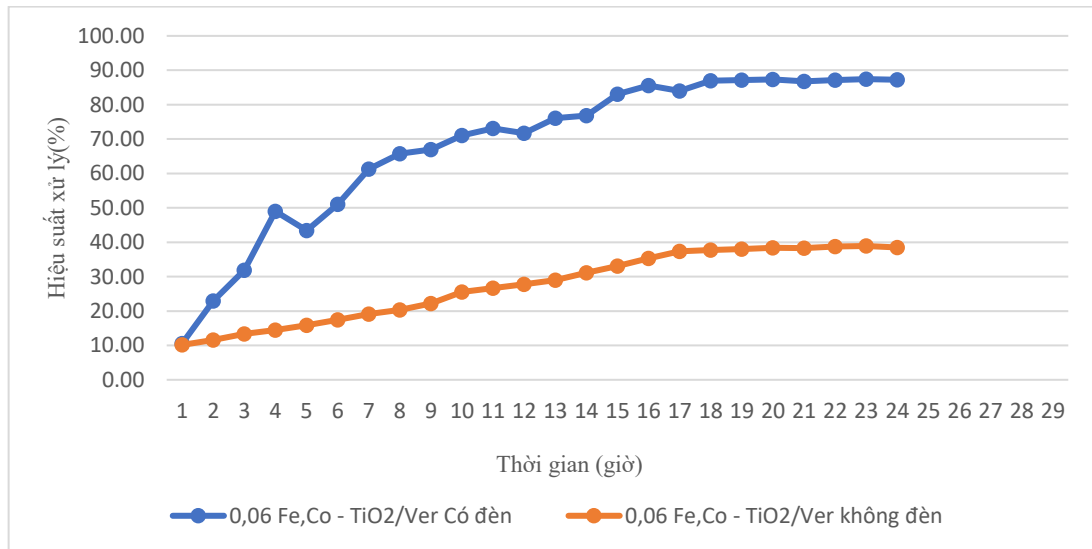
Nhằm đánh giá khả năng hấp phụ, hoạt tính quang xúc tác và ảnh hưởng của quá trình pha tạp đến phản ứng quang xúc tác, các thí nghiệm được tiến hành trên các vật liệu đã chế tạo: (a) thử nghiệm với VER thô; (b) thử nghiệm với vật liệu 0,02(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER; (c) thử nghiệm với vật liệu 0,04(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER; và (d) thử nghiệm với vật liệu 0,06(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER. Vật liệu nền VER được biến tính bằng HNO<sub>3</sub> 3M.

Điều kiện thí nghiệm đã được mô tả trong phần 2.4.4. Quá trình hấp phụ được thực nghiệm trong 12 giờ ở điều kiện tối để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp. Kết quả cho thấy, nồng độ NOR sau xử lý của vật liệu VER thô ở điều kiện chiếu sáng và trong bóng tối gần như không có sự khác nhau. Trong khi đó mẫu pha tạp 0,02(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER; 0,04(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER; 0,06(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER đã thể hiện phản ứng quang xúc tác, và mẫu 0,06(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/Ver càng thể hiện rõ khả năng quang xúc tác.

Hiệu quả xử lý NOR trên vật liệu VER thô được thể hiện trong Hình 3.18 và hiệu quả xử lý NOR trên vật liệu 0,06(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER, 0,04(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER và 0,02(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER được thể hiện tương ứng trong Hình 3.19-3.22.

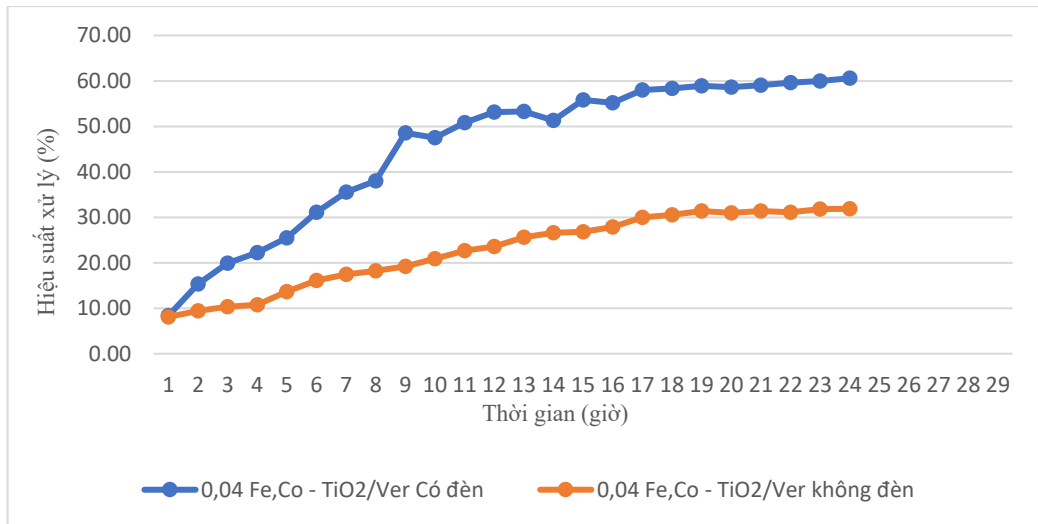


Hình 3.18. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu VER thô

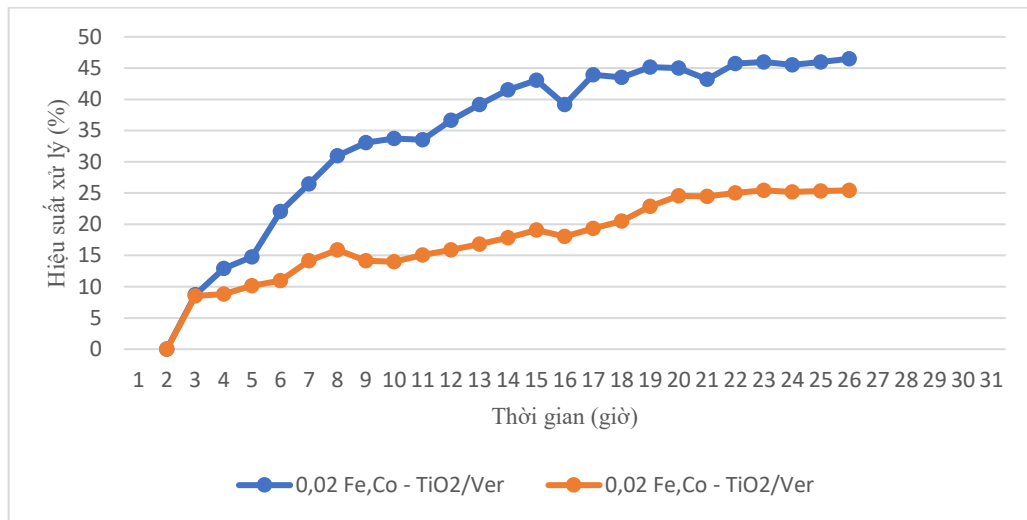


Hình 3.19. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu 0,06(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER

Vật liệu 0,06(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER trong điều kiện có chiếu sáng có hiệu suất xử lý NOR lớn hơn 0,06(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER trong bóng tối khoảng 50%. Vật liệu 0,04(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER trong điều kiện có chiếu sáng có hiệu suất xử lý NOR lớn hơn vật liệu 0,04(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER trong bóng tối khoảng 30%.



Hình 3.20. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu 0,04(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER



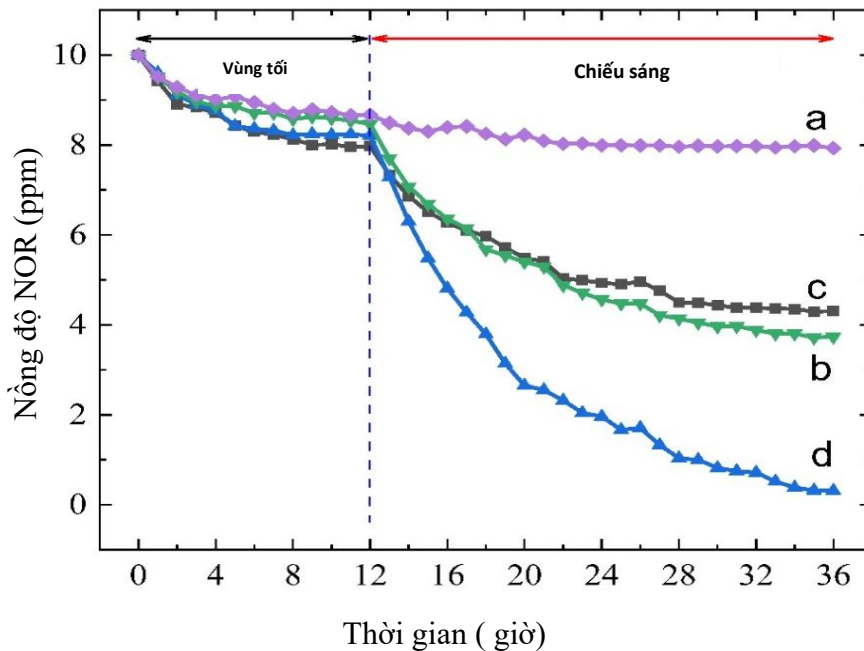
Hình 3.21. Đồ thị hiệu suất xử lý NOR trên vật liệu 0,02(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER

Vật liệu 0,02(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER trong điều kiện chiếu sáng cho hiệu suất xử lý NOR cao hơn khoảng 21% so với trong bóng tối. Bên cạnh đó, mẫu pha tạp 0,06 mol (Fe,Co) cho hoạt tính quang xúc tác cao nhất. Điều này được giải thích do sự hình thành các mức năng lượng trung gian bởi ion Fe<sup>3+</sup> và Co<sup>2+</sup> trong cấu trúc TiO<sub>2</sub>. Các mức này không chỉ mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng mà còn đóng vai trò như các bẫy điện tử, giúp giảm sự tái tổ hợp của cặp điện tử - lỗ trống, từ đó nâng cao hiệu quả quang xúc tác.

### 3.5.2. Kết quả đánh giá tính chất quang xúc tác của vật liệu (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER khi VER được biến tính trong cả 3 axit HCl 3M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M và HNO<sub>3</sub> 3M

Sử dụng VER thô, các mẫu được pha tạp với (Fe, Co)\_TiO<sub>2</sub> phủ trên VER biến tính bằng HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HNO<sub>3</sub>; tương ứng là (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HCl;

(Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub> để kiểm tra khả năng xử lý NOR nồng độ ban đầu 10 ppm. Các mẫu thử nghiệm được tiến hành trong cả điều kiện tối và sáng. Hình 3.22 cho thấy, trong điều kiện tối, cả bốn mẫu: VER thô (a); (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HCl (b); (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c); (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub> (d) đều đạt được khả năng hấp phụ NOR tối đa trong vòng 12 giờ, với nồng độ NOR giảm khoảng 2 ppm so với nồng độ ban đầu. Ngay sau đó, các thí nghiệm chiếu sáng huỳnh quang được thực hiện nhằm đánh giá hiệu quả oxy hóa quang xúc tác trong 24 giờ tiếp theo.



Hình 3.22. Hiệu quả phân hủy quang xúc tác của NOR

(a) VER thô; (b) (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HCl; (c) (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và (d) (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub>.

Mẫu VER thô không cho thấy hoạt tính quang xúc tác trong điều kiện chiếu sáng, với nồng độ NOR giảm nhẹ sau 24 giờ tiếp xúc với ánh sáng. Tốc độ giảm nồng độ NOR khác nhau giữa các mẫu, trong đó mẫu (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub> cho thấy mức giảm cao nhất.

Hiệu suất phân hủy quang xúc tác theo thứ tự: (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HNO<sub>3</sub> > (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > (Fe,Co)\_TiO<sub>2</sub>/VER\_HCl > VER thô, với nồng độ NOR còn lại tương ứng khoảng 0,3; 4,3; 5 (ppm), tương ứng với hiệu suất phân hủy khoảng 97%, 57% và 50%.

Điều này phù hợp với độ dịch chuyển đỏ quan sát được trong phổ hấp phụ, cho thấy hiệu suất hấp thụ ánh sáng được cải thiện.

## KẾT LUẬN

Dựa trên các kết quả nghiên cứu đã đạt được, luận văn rút ra một số kết luận chính như sau:

- $\text{TiO}_2$  đã được tổng hợp trên chất mang vermiculite (VER) bằng phương pháp sol-gel. VER được biến tính bằng các dung dịch  $\text{HCl}$  3M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M và  $\text{HNO}_3$  3M nhằm cải thiện đặc tính bề mặt và cấu trúc của vật liệu. Kết quả XRD và SEM cho thấy mẫu VER biến tính bằng  $\text{HNO}_3$  3M có đặc tính phù hợp nhất để làm chất mang xúc tác.

- Sự đồng pha tạp Fe và Co vào  $\text{TiO}_2$  đã được xác nhận thông qua các kỹ thuật XRD, SEM, EDS và UV-Vis. Kết quả cho thấy các nguyên tố Fe và Co được phân bố trên bề mặt vật liệu và góp phần mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng của  $\text{TiO}_2$  về phía bước sóng dài hơn.

- Hoạt tính quang xúc tác phân hủy NOR của vật liệu  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  được cải thiện rõ rệt dưới chiếu xạ ánh sáng. Trong các mẫu nghiên cứu, vật liệu sử dụng VER biến tính bằng  $\text{HNO}_3$  3M cho hiệu quả xử lý NOR cao nhất.

- Trong điều kiện tối, các mẫu vật liệu thể hiện khả năng hấp phụ NOR nhất định. Dưới điều kiện chiếu sáng, hiệu suất quang xúc tác tăng theo hàm lượng pha tạp, theo thứ tự:  $0,06(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER} > 0,04(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER} > 0,02(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$ .

Tóm lại: kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu  $(\text{Fe,Co})\text{-TiO}_2/\text{VER}$  có tiềm năng ứng dụng trong xử lý kháng sinh NOR trong môi trường nước, đồng thời khẳng định hiệu quả của phương pháp đồng pha tạp kim loại chuyển tiếp kết hợp biến tính chất mang trong việc nâng cao hoạt tính quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$ .

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Bộ Y tế Việt Nam, 2017, *Dược điển Việt Nam*. Lần xuất bản thứ năm. Tập 1. Hà Nội: Nhà xuất bản Y học Hà Nội.
2. Binh, V.N., et al., 2018, Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy. *Chemosphere*. 197: p. 438-450.
3. Zuccato, E., et al., 2010, Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 179 (1-3): p. 1042-1048.
4. Deng, W., et al., 2016, Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 125: p. 121-127.
5. Leung, H.W., et al., 2012, Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China. *Environment International*. 42: p. 1-9.
6. Managaki, S., et al., 2007, Distribution of Macrolides, Sulfonamides, and Trimethoprim in Tropical Waters: Ubiquitous Occurrence of Veterinary Antibiotics in the Mekong Delta. *Environmental Science & Technology*. 41 (23): p. 8004-8010.
7. Jiang, L., et al., 2011, Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*. 82(6): p. 822-828.
8. Li, W., et al., 2012, Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere*. 89 (11): p. 1307-1315.
9. Tamtam, F., et al., 2008, Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of The Total Environment*. 393 (1): p. 84-95.
10. Hương, B.T.M., 2017, Tồn dư kháng sinh và vi khuẩn kháng thuốc trong chuỗi thực phẩm tại Việt Nam: Thực trạng và đề xuất một số giải pháp, in Hội thảo kháng thuốc và sức khỏe môi trường: *Tổ chức Sức khỏe Thế giới*.

11. Li, Y., et al., 2012, Pharmaceutical Residues in Wastewater Treatment Plants and Surface Waters in Bangkok. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 16(1): p. 88-91.
12. Díaz-Cruz, M.S., M.a.J. López de Alda, and D. Barceló, 2003, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 22 (6): p. 340-351.
13. Sui, Q., et al., 2015, Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*. 1(1): p. 14-24.
14. Van Epps, A. and L. Blaney, 2016, Antibiotic Residues in Animal Waste: Occurrence and Degradation in Conventional Agricultural Waste Management Practices. *Current Pollution Reports*. 2 (3): p. 135-155.
15. Sapkota, A., et al., 2008, Aquaculture practices and potential human health risks: Current knowledge and future priorities. *Environment International*. 34 (8): p. 1215-1226.
16. Thuy, H.T.T., L.P. Nga, and T.T.C. Loan, 2011, Antibiotic contaminants in coastal wetlands from Vietnamese shrimp farming. *Environmental Science and Pollution Research*. 18 (6): p. 835-841.
17. Hoa, P.T.P., et al., 2011, Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam. *Science of The Total Environment*. 409 (15): p. 2894-2901.
18. Thai, P.K., et al., 2018, Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi, Vietnam. *Science of The Total Environment*. 645: p. 393-400.
19. Takasu, H., et al., 2011, Fluoroquinolone (FQ) Contamination Does Not Correlate with Occurrence of FQ-Resistant Bacteria in Aquatic Environments of Vietnam and Thailand. *Microbes and Environments*. 26(2): p. 135-143.
20. Das, S., et al., 2015, Occurrence and Dissipation of the Antibiotics Sulfamethoxazole, Sulfadiazine, Trimethoprim, and Enrofloxacin in the Mekong Delta, Vietnam. *Plos One*. 10 (7).

21. Bảo, N.P., 2024, Phân bố chất kháng sinh trong nước lưu vực sông Sài Gòn, in Ngành Quản lý tài nguyên và Môi trường. *Đại học Quốc gia Hà Nội: Hà Nội*.
22. Shimizu, A., et al., 2013, Ubiquitous occurrence of sulfonamides in tropical Asian waters. *Science of The Total Environment*. 452-453: p. 108-115.
23. Abd Elkodous, M. et al., 2021, Recent advances in vermiculite-based adsorbents for environmental applications. *Environmental Technology & Innovation*, vol 24, 101821.
24. Marcos, C. et al., 2009, Adsorption properties of vermiculite and its application in wastewater treatment. *Applied Clay Science*, vol 42, pp. 368-372.
25. Wang, R. et al., 2010, Removal of heavy metals from aqueous solution using modified vermiculite. *Journal of Hazardous Materials*, vol 182, p. 820-827.
26. Hu, X. et al., 2015, Adsorption of dye pollutants by modified vermiculite materials. *Applied Surface Science*, vol 353, pp. 699-708.
27. Tomul, F., 2019, Surface modification of vermiculite and enhancement of adsorption performance. *Applied Clay Science*, vol 183, 105300.
28. Zhang, S. et al., 2020, Application of modified clay minerals in antibiotic removal from wastewater. *Chemosphere*, vol 247, 125878.
29. Mahmoud, M. E. et al., 2017, Vermiculite as absorbent material for oil spill cleanup and hazardous waste treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 5, p. 587-595.
30. Li, C., et al., 2017, Occurrence and elimination of antibiotics in three sewage treatment plants with different treatment technologies in Urumqi and Shihezi, Xinjiang. *Water Science and Technology*. 75 (6): p. 1474-1484.
31. Shah, A.D., 2008, Antibiotics in water treatment: The role of water quality conditions on their fate and removal during chlorination and nanofiltration. *Georgia Institute of Technology*.
32. Li, W., et al., 2013, Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China. *Chemosphere*. 92 (4): p. 435-444.
33. Nguyen Thi Hue, Chu Viet Hai, Vu Van Tu, Nguyen Xuan Dat, Luu Van Huyen, Nguyen Manh Nghia, 2025, Floating photocatalyst based on Fe

- doped TiO<sub>2</sub> immobilized on vermiculite for degradation of ciprofloxacin, *Vietnam Journal of Science and Technology* 63 (1), p 111-122.
34. Nguyễn Mạnh Nghĩa, N.Negishi, Nguyễn Thị Huệ, 2016, Nghiên cứu tính chất quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> pha tạp sắt phủ trên silicagel, *Tạp chí KHDHKHCN, Khoa học tự nhiên và công nghệ*, 32,1S, trang 325-330.
  35. Dương Hồng Anh, Phạm Ngọc Hà, 2015, Xác định dư lượng kháng sinh Floquinolon trong nước, bùn và tôm tại khu vực nuôi tôm quảng canh Giao An, Giao Thủy, Nam Định, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, tập 31, số 1, trang 1-7.
  36. Lê Hùng Anh, Lại Minh Trang, Ngô Thục Trí Nguyên, Phan Thị Phương Trang, 2022, Đánh giá tình trạng ô nhiễm kháng sinh nhóm Quinolone trong nước mặt và kiểu hình kháng Quinolone của *Escherichia coli* ở một số kênh rạch tỉnh Long An, *Tạp chí Khoa học Trường ĐHQG TP HCM*, tập 19, số 11, trang: 1789-1798.
  37. Trần Thị Đức, Lê Thị Hoài Nam, Nguyễn Thị Huệ, Bùi Tiên Dũng và các cộng sự, 2005, Xúc tác quang hóa TiO<sub>2</sub> cho bảo vệ môi trường. *Tuyển tập báo cáo hội nghị môi trường toàn quốc*, trang 1265-1272.
  38. Nguyễn Thị Huệ, 2020, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pha tạp Coban-đặc tính quang xúc tác và ứng dụng để xử lý Cephalexin trong môi trường nước. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 25, số 1, trang 46-49.
  39. Nguyễn Thị Huệ, Mã Thị Anh Thư, 2018, Quy trình sản xuất vật liệu Nano Titan Dioxid pha tạp Nitơ được phủ Hydroxyl Apatit. *Bằng độc quyền giải pháp hữu ích*.
  40. Nguyễn Thị Thanh Hải, Bùi Thị Thu Hiền, Lê Thị Vân Anh, Nguyễn Xuân Đạt và các cộng sự, 2022, Nghiên cứu xử lý đồng thời kháng sinh ciprofloxacin và levofloxacin trong môi trường nước bằng vật liệu Bismuth oxide-BiOI, *Tạp chí Khoa học tài nguyên môi trường*, số 41, trang 14-21.
  41. Phạm Thị Vân, Tạ Thị Bình, Nguyễn Thị Huyền, Triệu Thị Kim Ngân, Lê Thái Hà, 2022, Xác định một số kháng sinh điển hình trong nước thải bệnh viện bằng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ (LC/MS/MS). *Tạp chí Y học Việt Nam, số đặc biệt*, tập 514, tháng 5, trang 309-317.
  42. Nguyen Thi Thu Trang, Mai Thi Xuan, Nguyen Viet Hoang, Nguyen Thanh Dong, Pham Tuan Linh, Vu Thi Nguyet, Nguyen Thi Nhiem, Tran Quang Vinh, 2022, Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-MCM-41 photocatalyst for

quinolone antibiotics removal from aqueous solution, *Vietnam Journal of Chemistry*, 60(5), p 589-596. <https://doi.org/10.1002/vjch.202100173>.

43. Nghia N. M., Hue N. T., Thu M. T. A., et al, 2016, Preparation and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> films covered on silicagel, *Journal of Electronic Materials* 45; p 3795-3800. [doi.org/10.1007/s11664-016-4524-3](https://doi.org/10.1007/s11664-016-4524-3).
44. El Mragui, A., Logvina, Y., Pinto da Silva, L., et al., 2013, Physico-chemical characterization and photocatalytic activity assessment under UV-A and visible-light irradiation of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(12), 105331. DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.105331.