



Nghiên cứu chế tạo vật liệu quang xúc tác đa oxit chứa $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ từ quặng đất hiếm Việt Nam xử lý ô nhiễm amoni, photphat và vi khuẩn trong nước sông Tô Lịch

Study on preparation of multi-oxide photocatalysts containing $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ from Vietnamese rare earths to treat ammonium, phosphate and bacterial contamination in To Lich river water

Nguyễn Thị Nhân¹, Hà Phương Long¹, Nguyễn Thị Thu An¹, Vũ Duy Hiến¹, Đào Ngọc Nhiệm², Đặng Thị Thơm³, Phan Đỗ Hùng³, Phạm Văn Thiêm⁴, Cao Đình Thanh⁵, Nguyễn Huy Cường⁵, Nguyễn Đình Tuyển^{1*}

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

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

⁴Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

⁵Viện Công nghệ Xạ hiếm, Hà Nội, Việt Nam

*Email: tuyenndvast@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 15/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Rare earth oxides/ Antibacteria/
Vibrio Parahaemolyticus,
Staphylococcus aureus/Multi oxide
photocatalysts.

ABSTRACT

An integrated new method using multi-oxide photocatalyst materials to treat ammonium and phosphate while killing pathogenic microorganisms in pollution water. This new method involves the simultaneous use of two types of materials: multi-oxides photocatalyst materials ZnO-MgO-TiO_2 (MOX) activated under sunlight, forming free radicals hydroxyl/superoxide to oxidize and kill pathogenic bacteria and fungi. Multi-metallic oxides were modified with rare earth oxides $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (DLQDH) to enhance the removal activity of ammonium and phosphate by crystallization process MgNH_4PO_4 (MAP). The material samples were characterized by XRD, SEM, UV-Vis, FTIR, EDX, XRF...and evaluated the ability to simultaneously removal of ammonium and phosphate, killing typical bacterial strains (*Vibrio parahaemolyticus* (VP), *Staphylococcus aureus* (XSA), *E. coli - Coliform* (EC) present in To Lich river water under sunlight irradiation. Ammonium, phosphate removal capacity and bactericidal efficiency results showed that these integration method has potential for practical applications to treat pollution water in the To Lich River as well as other wastewater or agriculture water sources contaminated with ammonium, phosphate and pathogenic microorganisms.

Giới thiệu chung

Xử lý ô nhiễm môi trường nước thải sinh hoạt, nước ao, hồ trên thế giới cũng như nguồn nước cấp

cho canh tác nông nghiệp và đặc biệt là nước sông Tô lịch ở Hà Nội hiện nay vẫn tồn tại những khó khăn chưa được giải quyết hiệu quả về mặt kinh tế và kỹ thuật công nghệ [1]. Trong đó khó khăn nổi bật là tìm ra giải pháp công nghệ phù hợp để xử lý amoni, photphat nguồn gốc gây ra hiện tượng phú dưỡng bùng phát táo độc và các vi khuẩn, nấm gây bệnh, làm sạch và cải thiện môi trường nước và không khí [2-14]. Amoni, photphat, sunphua hydro, mercaptan, các hợp chất hữu cơ bán phân hủy, các chất khí bay hơi trong môi trường nước là các sản phẩm phân hủy vi sinh vật của loại chất thải có nguồn gốc hydrocarbon phát thải các hoạt động đời sống. Đặc biệt amoni và photphat và các vi khuẩn gây bệnh là tác nhân gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường sống, đất, nước và không khí cần xử lý và chuyển thành các dạng không độc hại. Hiện nay có nhiều phương pháp xử lý amoni và photphat trong nước như dùng các công nghệ oxy hóa, hấp phụ, hấp thụ, lọc, có hỗ trợ siêu âm và tạo vi bọt [2-11], thông dụng là sử dụng công nghệ sinh học dùng các chủng vi sinh vật chuyển hóa làm sạch các ô nhiễm amoni, photphat, vi khuẩn gây bệnh [12-18]. Tuy nhiên các phương pháp trên chưa đủ hiệu quả, tốc độ chậm, giá thành cao đã hạn chế khả năng ứng dụng trên thực tế. Một phương pháp mới tích hợp sử dụng các vật liệu quang xúc tác đa oxit composit để xử lý amoni và photphat đồng thời diệt các vi sinh vật gây bệnh là một giải pháp có tính khả thi để phát triển một công nghệ mới trong xử lý các nguồn nước ô nhiễm tại các thành phố, nguồn nước cấp cho canh tác nông nghiệp tại Việt Nam. Phương pháp mới này bao gồm sử dụng tích hợp đồng thời 02 loại vật liệu chứa MgO : Vật liệu thứ nhất là quang xúc tác composit gồm các khoáng sét tự nhiên biến tính bởi các đa oxit kim loại có bổ sung các oxit đất hiếm CeO₂/La₂O₃ (DLQDH) để tăng cường hoạt lực loại bỏ amoni và photphat dạng vô cơ dựa trên cơ sở quá trình kết tinh MgNH₄PO₄ (MAP) [4,16]; Vật liệu thứ hai là vật liệu quang xúc tác đa oxit ZnO-MgO-TiO₂ (MOX) dạng huyền phù hoạt tính dưới ánh sáng mặt trời, hình thành các gốc tự do hydroxyl/ superoxide để oxy hóa khử chuyển hóa amoni thành các dạng nitrogen NO₂, NO₃, N₂ đồng thời diệt các vi khuẩn nấm mầm bệnh gây bệnh và phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm.^[8,12] Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp thủy nhiệt chế tạo vật liệu quang xúc tác mới trên cơ sở composit đa oxit MgO/ZnO/TiO₂ (MOX) và vật liệu biến tính bằng phân tán các hạt nano oxit CeO₂/La₂O₃ trên các khoáng sét thiên nhiên diatomit /dolomit (DLQDH). Các oxit CeO₂/La₂O₃ được tinh chế từ quặng đất hiếm nhẹ Việt Nam tại Đông Pao, Lào Cai với hàm lượng tổng oxit

đất hiếm TREO khoảng 85 % là một nguồn khoáng sản quý sẵn có đã và đang được nghiên cứu phát triển mạnh mẽ ứng dụng trong công nghiệp, nông nghiệp và xử lý môi trường trong những năm gần đây [8,15]. Sự khác biệt ở công nghệ mới này là sự tích hợp đồng thời 2 loại vật liệu đa chức năng để xử lý loại bỏ đồng thời các ô nhiễm Amoni (NH₃-N), photphat (PO₄³⁻), sunphua hydro (H₂S), các chất hữu cơ và vi sinh vật gây bệnh dưới tác dụng ánh sáng mặt trời. Các cơ sở khoa học của giải pháp này như sau: Khi phân tán các loại vật liệu quang xúc tác MOX và DLQDH trong nước ô nhiễm sẽ xảy ra đồng thời các quá trình: hấp phụ-kết tinh-phản ứng quang xúc tác oxy hóa-khử. Amoni (NH₃-N) và photphat (PO₄³⁻) được hấp phụ trên bề mặt các vật liệu DLQDH-MOX chứa Mg²⁺ và kết tinh thành MgNH₄PO₄.6H₂O (struvite MAP) [4].



Quá trình kết tinh MAP loại bỏ đồng thời amoni và photphat chủ yếu xảy ra trên DLQDH, sẽ được kích hoạt và tăng cường tốc độ kết tinh struvite bởi các tâm nano oxit đất hiếm CeO₂/La₂O₃ tác động như là các tâm tạo mầm tinh thể (seeds) [8,12,15]. Dưới tác dụng của ánh sáng trên bề mặt các hạt vật liệu MOX - DLQDH cũng sẽ xảy ra quá trình quang xúc tác oxy hóa amoni thành NO₂, NO₃ [4,15]. hoặc khử chọn lọc amoni thành N₂. Vật liệu quang xúc tác đa oxit MOX được thiết kế tối ưu sẽ hoạt hóa tạo các gốc tự do (ROS) diệt tế bào vi khuẩn đồng thời oxy hóa phân hủy các sunphua hydro, các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước. Dựa trên cơ sở khoa học trên chúng tôi nghiên cứu tổng hợp hệ hai vật liệu xúc tác này và đánh giá khả năng đồng thời xử lý amoni photphat, diệt các chủng vi khuẩn điển hình (vi khuẩn *Vibrioparaha emolyticus* (VP), *Staphylococcus aureus* (XSA), *E. coli* - Coliform) có trong nước sông Tô lịch dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả cho thấy sự tích hợp 2 loại vật liệu quang xúc tác đa năng có triển vọng ứng dụng thực tiễn để xử lý ô nhiễm nước sông Tô lịch cũng như các nguồn nước thải, nước cấp cho canh tác nông nghiệp khác nhiễm amoni, photphat và vi sinh vật gây bệnh. Vật liệu quang xúc tác đa năng thân thiện môi trường, giá thành thấp, không gây độc cho thủy sinh, tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời phù hợp với điều kiện Việt Nam.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất thương mại được sử dụng trong thực nghiệm mà không cần xử lý gồm: Titan dioxit (KA100, 98 %, Korea), Natri Hidroxit (NaOH, 98 % China), Magie dioxit (MgO₂, 98 %, China), Kẽm dioxit (ZnO₂, 95 %, Việt Nam), Đồng sunphat pentahydrate (CuSO₄.5H₂O, China), Bentonit/Diatomit/Dolomit (Việt Nam), Oxit đất hiếm tinh chế Xeri dioxit/ Lantan oxit (CeO₂/La₂O₃, với TREO = 86 %, Phòng Vô cơ, Viện Khoa học Vật liệu VAST, Việt Nam). Nguồn nước ô nhiễm sông Tô Lịch được lấy trực tiếp từ một số vị trí từ cầu Nghĩa Đô tới Ngã Tư Sở, Hà Nội vào thời gian tháng 5 -2020.

Tổng hợp vật liệu quang xúc tác

Tổng hợp vật liệu TiO₂-MgO-/ZnO (MOX)

Vật liệu đa oxit TiO₂-MgO-ZnO được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu thủy nhiệt như sau: 292 g NaOH cho vào 730 ml nước cất, cho thêm 29,7 g hỗn hợp rắn theo tỉ lệ TiO₂:MgO:ZnO = 3:2:1, siêu âm hỗn hợp trên trong 1 giờ. Tiếp theo chuyển hỗn hợp vào bình cầu cổ nhám nối sinh hàn hồi lưu, đun nóng hỗn hợp và giữ nhiệt độ 115 °C trong 24 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng đem lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7, phần rắn thu được sấy ở nhiệt độ 150 °C trong 3 giờ, nung ở 450 °C trong 6 giờ. Sản phẩm dạng bột trắng thu được ký hiệu là MOX.

Tổng hợp vật liệu hấp phụ kết tinh MAP (DLQDH)

DLQDH được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu thủy nhiệt như sau: 25 g NaOH cho vào 500 ml nước cất, khuấy 30 phút thu được hỗn hợp trong suốt. Sau đó cho thêm: 15 g vật liệu MOX (TiO₂/MgO/ZnO), 35 g dolomit, 55 g diatomit và 1 g oxit đất hiếm tinh chế (La₂O₃/CeO₂), siêu âm hỗn hợp trên trong 1 h. Tiếp theo chuyển hỗn hợp vào bình cầu cổ nhám 1000 ml và lắp sinh hàn hồi lưu, đun nóng hỗn hợp và giữ ổn định nhiệt 110 °C trong 24 h. Hỗn hợp sau phản ứng đem lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH = 7 trước khi đem sấy ở nhiệt độ 150 °C trong 3 giờ. Sản phẩm dạng bột trắng thu được ký hiệu là DLQDH.

Đặc trưng vật liệu

Vật liệu được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại (IR) đo trên máy Impact-410 (Đức) tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), được đo trên máy Shimadzu XRD-6100 với tia phát xạ CuK α

có bước sóng 1,5417 Å tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên – ĐHQG Hà Nội. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), XRF được đo trên máy Jeol-JMS 6490 tại Viện Khoa học Vật liệu. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ (BET) đo tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) được đo bằng máy H-7500 (HITACHI, Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu Viện Hàn lâm KHCNVN. Phổ hấp thụ electron UV-Vis của mẫu được đo trên máy GBC Instrument-2885 trong vùng bước sóng từ 200-800 nm (Phòng Hóa lý bề mặt, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN). Phân tích xác định nồng độ các nguyên tố đất hiếm trong vật liệu bằng thiết bị quang phổ phát xạ cao tần ICP-OES Spectrometer tại Liên Đoàn Địa chất Xạ - Hiếm, Bộ Tài nguyên môi trường.

Thực nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ và hoạt tính quang của vật liệu xử lý amoni và photphat trong dung dịch nước sông Tô Lịch

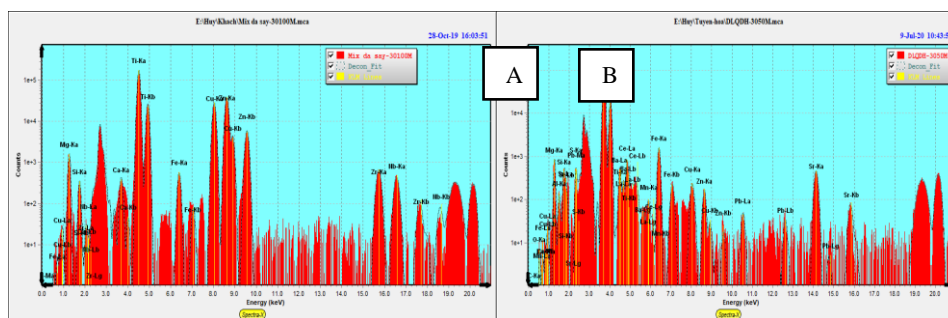
- *Vị trí lấy mẫu nước sông Tô Lịch:* nước sông Tô Lịch được lấy ở lối xuống điểm đầu sông tại gần cầu T11 đường Bưởi, phường Nghĩa Đô, Quận Cầu Giấy, Hà Nội, tháng 5/2020.

- *Xử lý mẫu nước sông Tô Lịch:* Nước sông được xử lý tách cặn bằng lọc qua giấy lọc bằng xanh để loại bỏ các cặn hữu cơ lơ lửng và được bảo quản trong tủ lạnh 2 °C.

- *Thực hiện thí nghiệm:* Cân 30 mg vật liệu MOX và 30 mg DLQDH cho vào cốc thủy tinh (500ml) chứa 300 ml nước sông Tô Lịch, khuấy với tốc độ 500 rpm trong 15 phút. Sau đó để yên hỗn hợp và lấy mẫu phân tích theo thời gian từ 24 h và 48 h trên máy đo quang UV - Vis. Với trường hợp quang xúc tác, dùng đèn UV Kosmetic Brauner Typ-826 để chiếu sáng cường độ sáng 880 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Xác định nồng độ amoni bằng phương pháp TCVN-6179-1:1996, bước sóng 666 nm và nồng độ photphat bằng phương pháp TCVN-6202 - 2008 bước sóng 735 nm.

Thực nghiệm đánh giá hiệu suất xử lý vi khuẩn bằng phương pháp Nissui

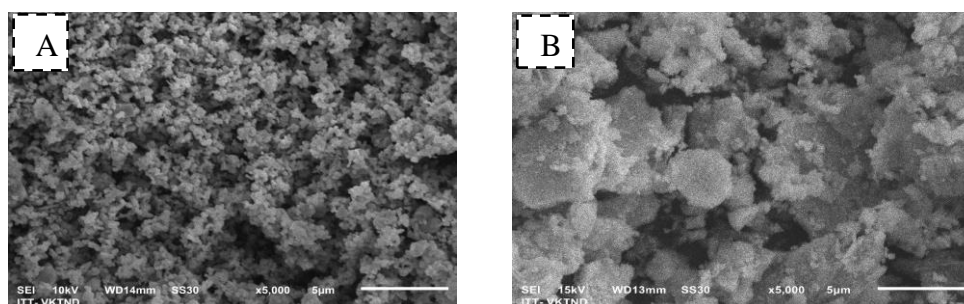
Thí nghiệm quang hóa bằng đèn giả ánh sáng mặt trời
Đưa 1 ml dung dịch chứa vi khuẩn đưa lên đĩa dry compact, ủ trong tủ ấm tại nhiệt độ 25°C trong 24 giờ, sau đó lấy đĩa ra và xác định số lượng khuẩn lạc mọc ở trên mặt đĩa. Hiệu suất ức chế vi khuẩn tính



Hình 3: Phổ XRF của vật liệu A-MOX và B-DLQDH

Bảng 1: Kết quả thành phần hóa học mẫu MOX và DLQDH (theo XRF)

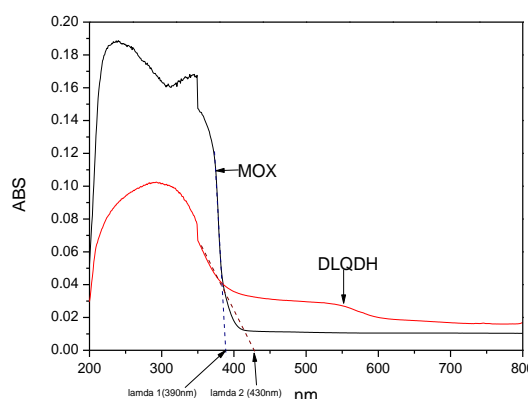
Thành phần (%)	O	Mg	Ti	Si	Al	Ca	Zn	Zr	Sr	Ce	La
MOX	38,54	25,98	28,31	0,81	-	0,13	3,36	0,10	-	-	-
DLQDH	36,38	12,50	3,02	30,60	0,53	14,47	-	-	-	0,31	0,16



Hình 4: Ảnh SEM của vật liệu: A-MOX; B-DLQDH

UV-Vis

Từ kết quả phổ UV-Vis của các mẫu bột vật liệu trên hình 5 có thể xác định giá trị bước sóng tới hạn λ_{max} và từ đó tính được mức năng lượng vùng cấm E_g tương ứng của các mẫu vật liệu MOX và DLQDH theo phương trình $E_g = 1239,8/\lambda_{max}$ (bảng 2). Mặc dù bước sóng tới hạn λ_{max} (DLQDH) lớn hơn λ_{max} (MOX) và sự hấp thụ ánh sáng dịch chuyển về vùng nhìn thấy nhưng cường độ hấp thụ ánh sáng của mẫu MOX lại cao hơn nhiều so với DLQDH cho nên hoạt tính quang xúc tác cao hơn.



Bảng 2: Bước sóng tới hạn và năng lượng E_g của vật liệu

Mẫu vật liệu	λ_{max} , nm	E_g , eV
MOX	390	3,17
DLQDH	430	2,88

Hình 5: Phổ UV-Vis rắn của vật liệu MOX và DLQDH

Kết quả đánh giá khả năng xử lý amoni và photphat trong nước sông Tô Lịch

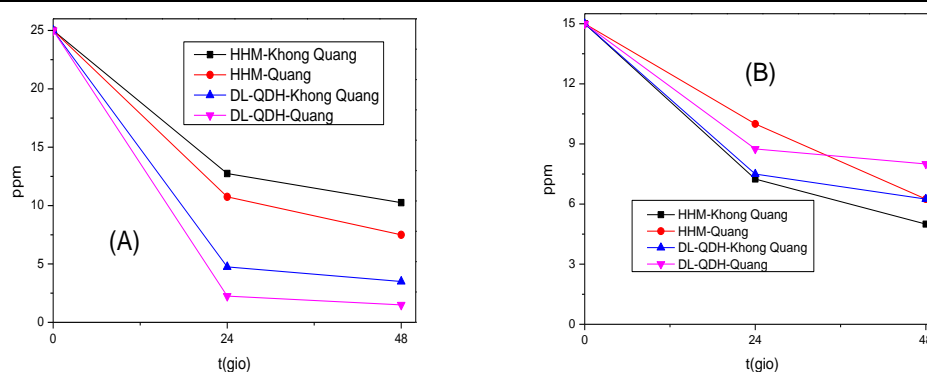
Nguồn nước sông Tô Lịch, như là một nguồn nước ô nhiễm điển hình, được lấy trực tiếp từ một số vị trí thuộc lưu vực sông Tô Lịch.

Bảng 3: Hằng số tốc độ phản ứng trung bình xử lý amoni và photphat trong nước sông Tô Lịch (h^{-1})

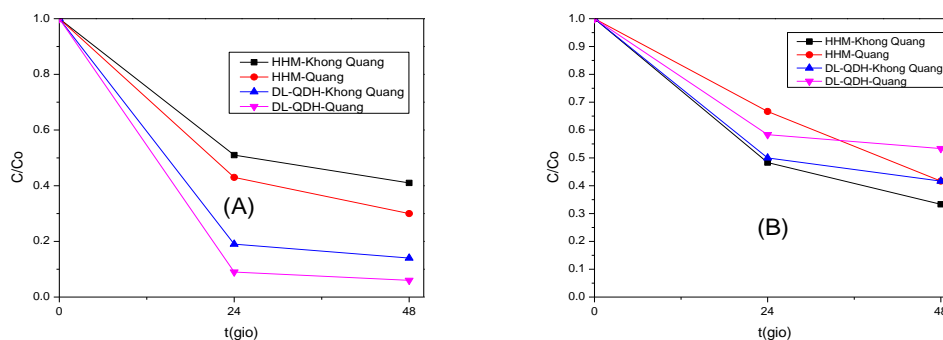
Hằng số tốc độ phản ứng trung bình	MOX-Không Quang	MOX-Quang	DL-QDH-Không Quang	DL-QDH-Quang
k_1 (Amoni), h^{-1}	0,0233	0,0301	0,0551	0,0795
k_2 (Photphat), h^{-1}	0,0426	0,0335	0,0395	0,0337

Bảng 4: Dung lượng xử lý amoni trong nước sông Tô Lịch (q , mg/g)

Tên vật liệu	C_0 (ppm)	V (l)	m (g)	C , ppm (24 h)	C , ppm (48 h)	q (24 h)	q (48 h)
MOX-Khong Quang	25	0,3	0,03	12,75	10,25	122,5	147,5
MOX-Quang	25	0,3	0,03	10,75	7,5	142,5	175
DL-QDH-Khong Quang	25	0,3	0,03	4,75	3,5	202,5	215
DL-QDH-Quang	25	0,3	0,03	2,25	1,5	227,5	235



Hình 7: Hoạt tính xử lý amoni (A) và photphat (B) nước sông Tô Lịch, lượng vật liệu 30 mg, thể tích dung dịch 100 ml, cường độ sáng $880 \mu w/cm^2$



Hình 8: Hoạt tính xử lý amoni (A) và photphat (B) nước sông Tô Lịch, lượng vật liệu 30 mg, thể tích dung dịch 100 ml, cường độ sáng $880 \mu w/cm^2$

Bảng 5: Dung lượng xử lý photphat nước sông Tô Lịch (mg/g)

Tên vật liệu	C_0 (ppm)	V (l)	m (g)	C , ppm (24 h)	C , ppm (48 h)	q (24 h)	q (48 h)
MOX-Khong Quang	15	0,3	0,03	7,25	5	77,5	100
MOX-Quang	15	0,3	0,03	10	6,25	50	87,5
DL-QDH-Khong Quang	15	0,3	0,03	7,5	6,25	75	87,5
DL-QDH-Quang	15	0,3	0,03	8,75	8	62,5	70,0

Ở đây chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu trên nước sông lấy tại khu vực cầu Nghĩa Đô - Cầu Giấy, Hà Nội để đánh giá khả năng xử lý amoni và photphat trên hệ vật liệu MOX –DLQDH. Hoạt tính và dung lượng xử lý các dạng amoni và photphat (gồm tổng cộng quá trình hấp phụ-kết tinh-phản ứng oxi hóa) trên hệ vật liệu MOX–DLQDH được trình bày ở các hình 7, 8, bảng 2 và 3.

Từ kết quả hình 7, 8 và bảng 2, 3 có thể nhận thấy rằng: dung lượng xử lý amoni photphat của vật liệu MOX, DLQDH trong trường hợp chiếu sáng và không chiếu sáng tại các thời gian phản ứng thay đổi không tuyến tính, là do tồn tại đồng thời các tương tác phức tạp lên quan tới tác dụng của ánh sáng tới độ tan

thuận nghịch của tinh thể MAP.^[5,11,12] Trong cấu trúc của vật liệu mặc dù mật độ các tâm MgO thấp hơn nhưng do DLQDH có thành phần CeO₂/La₂O₃ nên ngoài quá trình hấp phụ và quang xúc tác, trên vật liệu này xảy ra chủ yếu là quá trình kết tinh struvite MAP. Chính vì vậy nồng độ amoni và photphat trong nước trên với mẫu DLQDH giảm mạnh. Xét hiệu suất xử lý cuối cùng thì dung lượng xử lý amoni (235 mg/g), photphat (100 mg/g) của hệ DLQDH-MOX là cao hơn hẳn so với các loại vật liệu thông dụng zeolit, thanh hoạt tính...[5,9,11,12]. Kết quả xác định amoni, photphat, COD cũng như mật độ vi khuẩn *E. coli* trước và sau khi xử lý được trình bày trên bảng 5.

Bảng 5: Các chỉ tiêu trong nước sông Tô Lịch trước và sau xử lý của vật liệu MOX/DLQDH

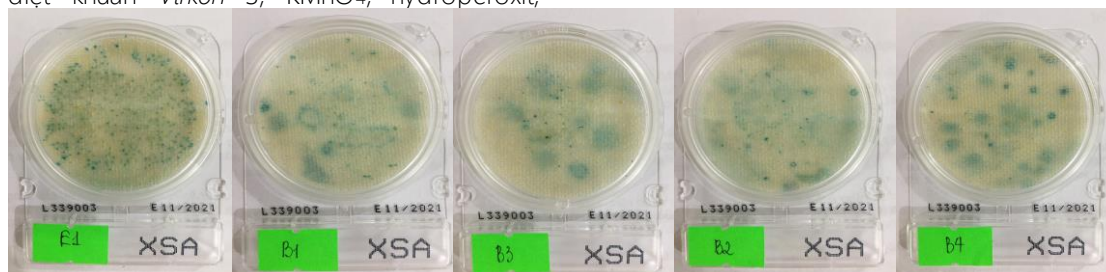
Chỉ tiêu	N-NH ₃ (mg/l)	PO ₄ (mg/l)	COD (mg/l)	<i>E. coli</i> (CFU/100ml)
Trước xử lý	25	15	133,9	320
Sau xử lý	1,5	6,25	40,2	10

Kết quả xử lý vi khuẩn *Staphylococcus aureus* (XSA), *Vibrio parahaemolyticus* (VP) và *E. coli* (EC)

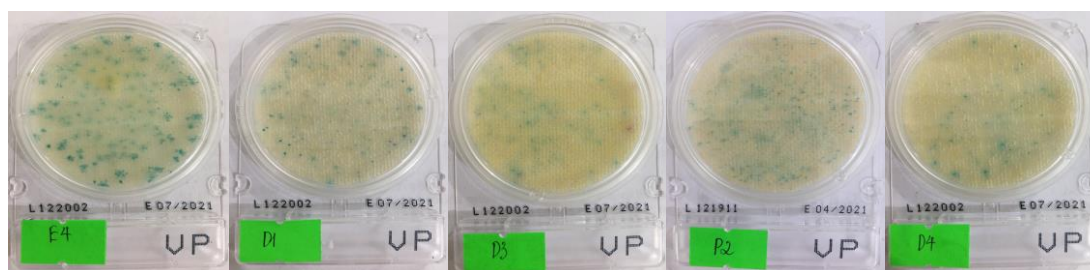
Hệ vật liệu MOX-DLQDH được sử dụng đánh giá khả năng diệt khuẩn nước sông Tô Lịch (có so sánh với các chất diệt khuẩn Virkon S, KMnO₄, hydroperoxit,

oxydclorua đồng, không trình bày ở đây). Các kết quả được thể hiện ở hình 9, 10, 11 và các biểu đồ 12 và 13.

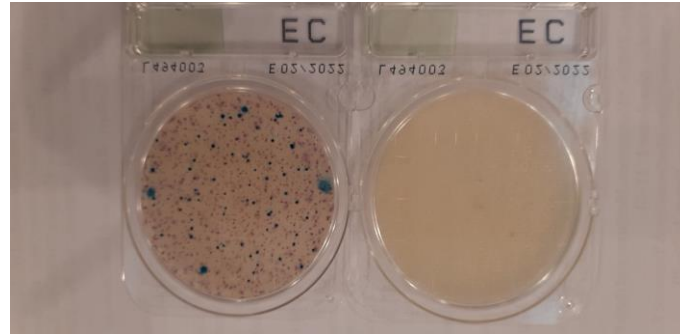
Mật độ vi khuẩn XSA, VP và EC trước và sau khi xử lý theo phương pháp Nissui



Hình 9: Mật độ của vi khuẩn XSA khi được xử lý bằng vật liệu MOX và DLQDH: Mật độ vi khuẩn XSA ban đầu trong dung dịch nhiễm khuẩn (E1), 100 mg vật liệu MOX/100 ml nước nhiễm khuẩn-Không chiếu sáng (B1), 100 mg vật liệu MOX/100 ml nước nhiễm khuẩn-Chiếu sáng (B3); 100 mg vật liệu DLQDH/100 ml nước nhiễm khuẩn-Không chiếu sáng (B2), 100 mg vật liệu DLQDH/100 ml nước nhiễm khuẩn-Chiếu sáng (B4). Cường độ sáng 880 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

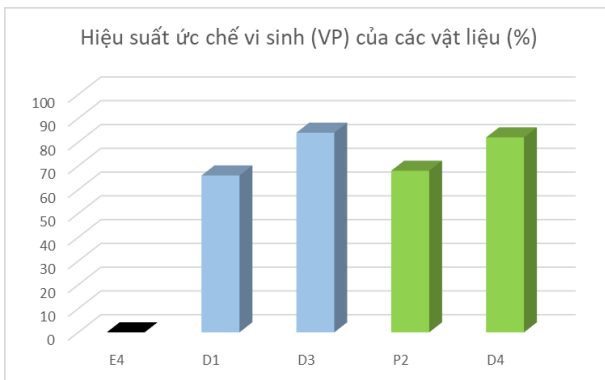


Hình 10: Mật độ của vi khuẩn VP được xử lý bằng vật liệu MOX: Mật độ vi khuẩn trong các mẫu: Mẫu ban đầu dung dịch nhiễm khuẩn (E4), 100 mg vật liệu MOX/100 ml nước nhiễm khuẩn-Không chiếu sáng (D1), 100 mg vật liệu MOX/100 ml nước nhiễm khuẩn- Chiếu sáng (D3); 100 mg vật liệu DLQDH/100 ml nước nhiễm khuẩn-Không chiếu sáng (P2), 100 mg vật liệu DLQDH/100 ml nước nhiễm khuẩn-Chiếu sáng (D4). Cường độ sáng 880 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

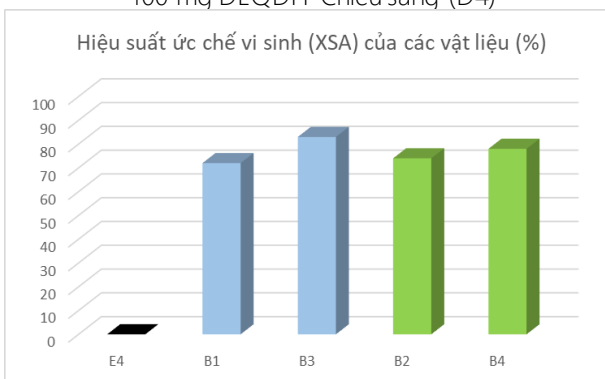


Hình 11: Mật độ của vi khuẩn EC trước và sau khi được xử lý bằng 100 mg vật liệu MOX/100 ml nước nhiễm khuẩn - (Không chiếu sáng)

Hiệu suất ức chế vi khuẩn của vật liệu quang MOX và DLQDH



Hình 12: Hiệu suất ức chế VP trên vật liệu MOX và DLQDH: Mật độ vi khuẩn dung dịch trước xử lý (E4); 100 ml E4 + 100 mg MOX-Không chiếu sáng (D1); 100 ml E4 + 100 mg MOX-Chiếu sáng (D3); 100 ml E4 + 100 mg DLQDH-Không chiếu sáng (P2); 100 ml E4 + 100 mg DLQDH-Chiếu sáng (D4)



Hình 13: Hiệu suất ức chế XSA trên vật liệu MOX và DLQDH: Mật độ vi khuẩn dung dịch trước xử lý (E4); 100 ml E4 + 100 mg MOX-Không chiếu sáng (B1); 100 ml E4 + 100 mg MOX-Chiếu sáng (B3); 100 ml E4 + 100 mg DLQDH-Không chiếu sáng (B2); 100 ml E4 + 100 mg DLQDH-Chiếu sáng (B4)

Từ các kết quả nghiên cứu đánh giá hiệu suất xử lý vi khuẩn (VP), (XSA) trên các hình 9,10,11, 12 và 13 cho

thấy mẫu vật liệu quang xúc tác DLQDH và MOX đều thể hiện hiệu suất xử lý vi sinh vật trong môi trường nước sông Tô Lịch cao hơn một số chất sát khuẩn hiện hành (Virkon S, KMnO₄, Oxydoruva đồng tại cùng liều lượng sử dụng (1000 mg/l) đạt 80 % trong thời gian 24 h có chiếu sáng ánh sáng mặt trời mô phỏng với cường độ sáng 880 μw/cm².

Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu quang xúc tác dạng nano composite đa oxit MOX và vật liệu DLQDH sử dụng nguồn oxit đất hiếm từ Đông Pao, Lào Cai Việt Nam bằng phương pháp thủy nhiệt dưới áp suất thường.

Vật liệu đa oxit có chứa quặng đất hiếm DLQDH có khả năng loại bỏ amoni và photphat trong nước sông Tô Lịch hiệu quả (với liều lượng 50mg/l đạt > 85%). Vật liệu quang xúc tác đa oxit kim loại MOX có khả năng diệt hầu hết các loại vi khuẩn gây bệnh vi khuẩn *Vibrio parahaemolyticus* (VP), *Staphylococcus aureus* (XSA), hiệu suất ức chế vi khuẩn của MOX đạt >90% tại liều lượng 1000mg/l . Trường hợp có sử dụng ánh sáng mặt trời với hiệu ứng quang xúc tác thì khả năng xử lý amonium , photphat và vi khuẩn của vật liệu luôn cao hơn 25% so với không chiếu sáng.

Hệ vật liệu DLQDH-MOX có khả năng xử lý đồng thời các dạng ô nhiễm amoni, photphat và vi khuẩn cả khi chiếu sáng (ban ngày, có ánh sáng mặt trời) và không chiếu sáng (ban đêm), vì vậy có khả năng áp dụng thực tiễn cao.

Các kết quả trên đã mở ra một phương pháp mới dùng vật liệu quang xúc tác mới để xử lý ô nhiễm nước sông Tô Lịch cũng như các hồ ao và các nguồn nước khác cung cấp canh tác nông nghiệp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được ủng hộ bởi Nhiệm vụ phát triển công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam – mã số UDPTCN.06/19-21 - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. D. T. Dao, *Journal of Mining and Earth Sciences*, 58 1 (2017) 61-67.
2. K. Maduray & R. Parboosing, *Biological Trace Element Research* (2020). <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02414-2>
3. H. Shan J. P. Obbard, *Appl. Microbiol Biotechnol*, 57 (2011) 791-798. <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0835-1>
4. A. Siciliano, C. Limonti, G. M. Curcio and Raffaele Molinari, *Sustainability* 12 (2020) 7538. <https://doi.org/10.3390/su12187538>
5. P. Xia, X. Wang, X. Wang, J. S. Hao, W. J. Zhang, *College of Environmental Science and Engineering*, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.101>
6. B. Tansel, G. Lunn, O. Monje, *Chemosphere* 194 (2018) 504-514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.004>
7. K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39 (2009) 433-477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>
8. L. M. Anaya-Esparza, E. Montalvo-González, N. González-Silva, M. D. Méndez-Robles, R. Romero-Toledo, E. M. Yahia and A. Pérez-Larios, *Materials*, 12 (2019) 698. <https://doi.org/10.3390/ma12050698>
9. M. Shrimali, K. P. Singh, *Environmental Pollution*, 112 (2019) 351-359. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00147-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00147-0)
10. H. Huang, C. Xu, W. Zhang., *Bioresource Technology* 102 (2011) 2523-2528. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.054>
11. O. Eljamal, A. M. E. Khalil, Y. Sugihara, N. Matsunaga, *Chemical Engineering Journal* 293 (2016) 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.052>
12. Z. Liu, Q. Zhao, L. Wei, D. Wua and L Ma, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 86 (2011) 1394-1398. <https://doi.org/10.1002/jctb.2716>
13. W. J. Wang, H. P. Zhang, L. Zhang, H. Q. Wan, S. R. Zheng, Z. Y. Xu., *A-Physicochem. Eng. Asp* 469 (2015) 100-106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.002>
14. L. Shu, P. Schneider, V. Jegatheesan, J. Johnson, *Bioresour. Technology* 97 (2006) 2211-2216. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.005>
15. P. L. Ha, T. N. Nguyen, T. T. A. Nguyen, D. T. Cao, H. C. Nguyen, D. H. Nguyen, M. T. Vu, D. D. Tran, T. T. Nguyen, T. M. D. Tran, T. D. Hoang, D. T. Nguyen, *Journal of science & technology* 56 6 (2020) 213-219.
16. E. Kirinovic, A. R. Leichtfuss, C. Navizaga. H. Zhang, J. D. S. Christus, and J. Baltrusaitis, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 1567-1577 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02327>
17. Z. Ganrot, G. Dave, E. Nilsson, *Bioresour. Technology* 98 (2007) 3112-3121. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.038>
18. Jeong-In, South Korea Patent KR101038540B1 2010.