

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thị Mai

NGHIÊN CỨU TẬN DỤNG Bùn ĐỎ  
ĐỂ XỬ LÝ DƯ LƯỢNG KHÁNG SINH TRONG MÔI  
TRƯỜNG NƯỚC

Chuyên ngành: Kỹ thuật Môi trường

Mã số: 9520320.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Hà nội, 2025

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học  
Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: GS.TS Nguyễn Mạnh Khải  
PGS.TS Đặng Văn Thành

Phản biện: PGS.TS. Dương Công Hùng

Phản biện: PGS.TS. Lê Thanh Sơn

Phản biện: PGS.TS. Nguyễn Thị An Hằng

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ họp tại  
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN  
vào hồi           giờ           ngày           tháng           năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trung tâm Thư viện và Tri thức số, Đại học Quốc gia Hà Nội

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1) Tran Quoc Toan, Tran Kim Ngan, Do Tra Huong, Phuoc-Anh Le, Nguyen Thi Thuy,\* Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Manh Khai, and Nguyen Thi Mai\* (2023). Green and Facile Synthesis of Porous SiO<sub>2</sub>@C Adsorbents from Rice Husk: Preparation, Characterization, and Their Application in Removal of Reactive Red 120 in Aqueous Solution. ACS Omega 8, 11, 99049918.

2) Tran Quoc Toan, Nguyen Thi Mai, Hoang Minh Trang,\* Pham Van Hao, Dang Van Thanh (2023). Ultrasonic-assisted synthesis of magnetic recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rice husk biochar based photocatalysts for ciprofloxacin photodegradation in aqueous solution. RSC Advances, 13, 11171-11181.

3) Nguyen Thi Mai, Dang Van Thanh, Hoa Thi Hong Hanh, Le Thi Thanh Hoa, Nguyen Manh Khai, Do Danh Bich, Duc Dung Nguyen, Cher Ming Tan, Pham Van Hao (2024). Highly adsorptive removal of heavy metal, dye, and antibiotic pollutants using sono-electrochemically functionalized graphene nanosheets derived from graphitic waste. Journal of chemical environmental engineering, 12 (3), 113020.

4) Nguyen Thi Mai, Dang Van Thanh, Nguyen Nhat Huy, Do Danh Bich, Tran Thi Minh Hang, Ngo Huu Hao, Nguyen Manh Khai (2024). Red mud supported on rice husk biochar as sono-photo-Fenton catalysts for degradation of ciprofloxacin in water. Separation and Purification Technology, 354, 129039.

5) Le Thi Thanh Hoa, Dang Van Thanh, Nguyen Manh Khai, Manh Dung Nguyen, Pham Van Hao, Duc Dung Nguyen, Cher Ming Tan and Nguyen Thi Mai\* (2024). A synergistic approach to synthesize nitrogen-doped nanobiochars with high adsorptive performance. Physica Scripta, 99(9), 0959a8.

6) Nguyễn Thị Mai, Nguyễn Mạnh Khải, Phùng Thị Oanh, Nguyễn Thị Khánh Vân, Đặng Văn Thành, Trần Quốc Toàn (2021). Hấp phụ xanh methylene trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ bùn đỏ hoạt hóa với tran trấu. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 10 – special issue 1, 287-292.

7) Nguyen Thị Mai, Nguyen Van Huong, Vu Duc Loi, Dang Van Thanh, Nguyen Manh Khai (2022). Characterization of red mud generated from Bayer technique for aluminum production in the Tay Nguyen highland areas, Viet Nam. Vietnam Journal of Science and Technology 60 (5B) 257-264.

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Bùn đỏ là chất thải được tạo ra một lượng lớn từ ngành công nghiệp sản xuất nhôm bằng quặng bauxite theo công nghệ Bayer do đó chứa các chất rắn và kim loại nên bùn đỏ là vấn đề chất thải quan trọng nhất của ngành luyện nhôm. Màu đỏ của bùn là do sắt bị oxy hóa và có thể chiếm đến 60% khối lượng của bùn đỏ. Bên cạnh đó, thành phần chính của bùn đỏ chứa các oxit và hydroxit kim loại khác của Al, Ti, Si, Mn, Ca, Na... và các khoáng vật phức tạp như hematite, boehmite, sodalite, aluminosilicate, quartz, perovskite, goethite, cancrinite... nên việc thu hồi kim loại hay sắt từ bùn đỏ gặp nhiều trở ngại. Vì vậy, bùn đỏ chủ yếu được chứa trong các hồ chứa dẫn đến (i) chiếm diện tích lưu trữ lớn và những khu đất này không thể sử dụng được ngay cả khi bùn đỏ đã khô, (ii) thời gian đóng rắn bùn đỏ lâu, có thể kéo dài hàng trăm năm; (iii) có thể gây ra những vấn đề nghiêm trọng đối với môi trường nếu hồ chứa bùn đỏ ướt bị vỡ bởi vì bùn đỏ có chứa lượng dư kiềm nên thường có pH cao, và hàm lượng kim loại lớn (iv) gây ra ô nhiễm bụi mịn khi bùn đỏ khô, (v) một lượng lớn kiềm và nhôm bị mất theo bùn và dịch thải. Vì vậy, tìm cách tận dụng bùn đỏ là một nhiệm vụ cần thiết và cấp bách hiện nay đối với quốc gia và là một thách thức đối với các nhà khoa học.

Cho đến nay, trên thế giới cũng như ở Việt Nam đã có nhiều giải pháp để tận dụng bùn đỏ trong đó tập trung vào 3 hướng chính: (i) nghiên cứu sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xây dựng (gạch, phụ gia xi măng, vật liệu làm nền đường, ...) hay làm bột màu trong sản xuất gốm sứ, sơn, thép; (ii) thu hồi kim loại quý như galium, vanadium, titan, đất hiếm... hay các kim loại như sắt, nhôm,...; (iii) sử dụng làm

vật liệu xử lý môi trường như hấp phụ kim loại nặng và các hóa chất độc hại, hấp phụ CO<sub>2</sub>, phân hủy các chất hữu cơ khó phân hủy.

Tuy nhiên, trong những năm gần đây, hướng nghiên cứu tận dụng bùn đỏ làm vật liệu xúc tác đặc biệt xúc tác cho các quá trình Fenton cải tiến (do bùn đỏ có chứa sắt) như Fenton – siêu âm, quang – Fenton – siêu âm, Fenton – điện hóa... thu hút được sự chú ý của các nhà nghiên cứu do hướng này mới được bắt đầu, chưa có kết quả đáng kể. Hơn nữa, quá trình Fenton cải tiến sử dụng các hóa chất tương đối rẻ tiền, ít độc hại đối với môi trường, hiệu quả xử lý cao, dễ sử dụng, có thể tạo ra tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại chỗ, và mở rộng khoảng pH hiệu dụng. Nhưng nhược điểm lớn nhất của bùn đỏ là khả năng kết tụ cao do đó làm giảm hiệu quả xúc tác trong suốt quá trình xử lý chất ô nhiễm. Để khắc phục vấn đề này, bùn đỏ được tổ hợp với các vật liệu nền carbon (than trấu, graphene, graphene oxit, than sinh học, ống nano carbon...) giúp giảm sự kết tụ, đồng thời tăng cường khả năng chuyển điện tích, tránh sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống do đó nâng cao hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm.

Bên cạnh đó, vấn đề ô nhiễm nguồn nước do chất ô nhiễm mới nổi như các sản phẩm chăm sóc sức khỏe, dược phẩm, hormone và kháng sinh, đặc biệt là kháng sinh cũng đang là vấn đề cấp thiết hiện nay do (i) tồn dư kháng sinh trong nước làm phát triển hệ vi khuẩn kháng thuốc gây khó khăn cho việc điều trị bệnh, (ii) hầu hết các loại thuốc kháng sinh đều khó phân hủy trong nước nên tồn tại trong nước lâu dài. Vì vậy, tìm cách xử lý kháng sinh trong nước, đặc biệt là ciprofloxacin, loại kháng sinh tồn tại với nồng độ khoảng 249 ÷ 405 ng/L tại nhà máy xử lý nước thải và 31 ÷ 50 mg/L tại nhà máy sản xuất thuốc, là rất cấp bách. Có rất nhiều phương pháp để loại bỏ kháng sinh ra khỏi nguồn nước như lọc, hấp phụ, sinh học, oxy hóa nâng

cao...trong đó các phương pháp oxi hóa nâng cao như ozone hóa, quang xúc tác, siêu âm, điện hóa, Fenton được sử dụng nhiều để loại bỏ và phân hủy kháng sinh trong nước. Các phương pháp này mang lại hiệu quả cao, không tạo ra dòng thải thứ cấp, tuy nhiên các kết quả nghiên cứu thực tế cho thấy các phương pháp này khó áp dụng ở quy mô lớn do các chất ô nhiễm bền hóa học nên đòi hỏi thời gian phân hủy dài, tiêu tốn nhiều năng lượng, quá trình phân hủy diễn ra phức tạp và khó kiểm soát. Do đó, để nâng cao hiệu quả, các phương pháp thường được sử dụng kết hợp như điện hóa – siêu âm, quang – siêu âm, Fenton – điện hóa, Fenton – siêu âm, quang – Fenton – siêu âm. Trong đó, phương pháp siêu âm và quang – siêu âm kết hợp với xúc tác Fenton có những ưu điểm nổi bật như khả năng loại bỏ chất ô nhiễm kháng sinh ra khỏi nước cao; có thể sử dụng các chất xúc tác chế tạo từ phế phẩm phụ công, nông nghiệp; lượng hóa chất sử dụng ít và lượng bùn thải sinh ra ít hơn so với phương pháp siêu âm, quang - siêu âm và Fenton truyền thống.

Trên cơ sở các phân tích trên, đề tài “**Nghiên cứu tận dụng bùn đỏ để xử lý dư lượng kháng sinh trong môi trường nước**” được lựa chọn là đề tài nghiên cứu của luận án với mục đích giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm và lãng phí nguồn nguyên liệu bùn đỏ, đồng thời biến bùn đỏ thành tác nhân Fenton ứng dụng phân hủy kháng sinh trong nước hiệu quả bằng phương pháp Fenton – siêu âm và quang – Fenton – siêu âm.

## **2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án**

- Tái sử dụng bùn đỏ làm nguyên liệu chế tạo vật liệu xúc tác Fenton bằng cách biến tính với các vật liệu nền carbon (than trâu, graphene).

- Ứng dụng vật liệu chế tạo xử lý được kháng sinh ciprofloxacin (CIP) trong nước sử dụng công nghệ Fenton với sự hỗ trợ của siêu âm hoặc quang xúc tác kết hợp siêu âm.

- Chỉ ra cơ chế quá trình phân hủy kháng sinh CIP.

### **3. Nội dung của luận án**

#### **3.1. Tổng hợp vật liệu**

(1) Biến tính bùn đỏ bằng than trâu (bùn đỏ/than trâu) với sự hỗ trợ của siêu âm; (2) Chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và graphene (bùn đỏ/graphene) theo phương pháp điện hóa;

#### **3.2. Đặc trưng tính chất vật liệu**

- Nghiên cứu đặc trưng tính chất của vật liệu bùn đỏ/than trâu và bùn đỏ/graphene (các chất xúc tác Fenton): SEM, EDX, TEM, BET, XRD, Raman, FT-IR, XPS.

#### **3.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác của vật liệu**

(1) Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy kháng sinh (CIP) trong nước bằng các chất xúc tác Fenton (bùn đỏ/than trâu và bùn đỏ/graphene) với sự hỗ trợ của siêu âm (Fenton-siêu âm) và siêu âm kết hợp với ánh sáng UV (quang-Fenton-siêu âm): pH, thời gian, nồng độ, khối lượng vật liệu, nhiệt độ... (2) Đề xuất cơ chế phân hủy CIP trong nước bằng Fenton-siêu âm và quang-Fenton-siêu âm. (3) Thử nghiệm xử lý một số mẫu nước thải thực tế bằng vật liệu bùn đỏ/than trâu và bùn đỏ/graphene.

### **4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án**

#### **4.1. Ý nghĩa khoa học**

(1) Cung cấp thêm giải pháp tận dụng bùn đỏ, nhờ đó có thể phát triển công nghệ tái sử dụng môi trường pH cao và các oxit trong bùn thải cho các mục đích bảo vệ môi trường. (2) Tìm hiểu được

nguyên lý, cơ chế và tổng hợp vật liệu xúc tác trên cơ sở bùn đỏ, than trấu, graphene. (3) Tìm ra cơ chế của quá trình xử lý kháng sinh.

#### **4.2. Ý nghĩa thực tiễn của luận án**

(1) Tạo được luận cứ khoa học cho việc biến bùn đỏ từ chất thải thành nguồn tài nguyên có ích cho đầu vào quá trình xử lý nước dùng công nghệ quang Fenton siêu âm. (2) Mở ra hướng tận dụng các vật liệu vỏ trấu thành vật liệu đầu vào cho quá trình xử lý CIP trong nước bằng công nghệ quang Fenton siêu âm một cách triệt để, đồng thời giảm chi phí chế tạo vật liệu, nâng cao khả năng tái sử dụng và thu hồi vật liệu.

#### **4. Những đóng góp mới của luận án**

- Tái sử dụng được bùn đỏ làm thành vật liệu xúc tác cho quá trình Fenton với sự hỗ trợ của siêu âm hoặc quang xúc tác kết hợp siêu âm xử lý được ciprofloxacin (CIP) trong nước, **từ đó cung cấp thêm một giải pháp hiệu quả cho việc biến bùn đỏ, than trấu từ chất thải thành vật liệu đầu vào có ích cho các ứng dụng khác nhau.**

- Chỉ ra được cơ chế quá trình phân hủy kháng sinh ciprofloxacin (CIP) trong nước.

### **CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN**

#### **1.1. Nguồn gốc và tính chất của bùn đỏ**

Bùn đỏ là chất thải của ngành sản xuất nhôm từ quặng Bauxite theo công nghệ Bayer nên bùn đỏ có chứa những thành phần có trong quặng Bauxite như  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,..., một số nguyên tố vi lượng như V, Ni, Sc, Ga, các khoáng vật hematite, quartz, perovskite, goethite, cancrinite...và kiềm dư (NaOH), dung dịch aluminat natri. Do chứa NaOH dư nên bùn đỏ có độ kiềm cao ( $\text{pH} \sim 10 \div 13$ ), gây ra ô nhiễm đất, nước mặt, nước ngầm cho khu vực xung quanh hồ chứa. Do đó cần tìm cách tận dụng và tái sử dụng bùn đỏ một cách hiệu quả.

## **1. 2. Các biện pháp tận dụng bùn đỏ**

### **1.2.1. Ứng dụng làm vật liệu xây dựng**

Bùn đỏ có hoạt tính thủy lực vượt trội do có chứa một lượng lớn silica, CaO, và aluminosilicate... nên bùn đỏ được sử dụng làm vật liệu xây dựng như sản xuất xi măng, gạch thấm, gốm – thủy tinh, bột gốm và các vật liệu nền đường.

### **1.2.2. Ứng dụng làm bột màu**

Do bùn đỏ có chứa oxit sắt nên có màu đỏ đặc trưng nên có thể được tận dụng làm bột màu. Tuy nhiên, cần nung bùn đỏ ở nhiệt độ cao, lượng bùn đỏ sử dụng không lớn.

### **1.2.3. Ứng dụng làm vật liệu xử lý môi trường**

Do bùn đỏ chứa hàm lượng lớn các oxit kim loại như  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  với kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng phản ứng hóa học cao nên có thể sử dụng như một chất hấp phụ chi phí thấp để loại bỏ một số ion trong dung dịch nước và trong đất và tinh chế khí thải. Độ kiềm tương đối mạnh có thể làm giảm tính linh động của các ion kim loại nặng, thích hợp cho quá trình hấp phụ để loại bỏ chất độc và có hại các ion trong nước thải, đất, và các khí ăn mòn trong chất thải. Bên cạnh đó, một lượng nhỏ  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  trong bùn đỏ có thể dễ dàng kết tủa với carbonate hòa tan trong các dung dịch kiềm mạnh, do đó cung cấp các vị trí hấp phụ bổ sung cho chất độc các nguyên tố vi lượng trong dung dịch hấp phụ.

#### *1.2.3.1. Ứng dụng làm vật liệu xử lý nước*

Các chất ô nhiễm như các ion kim loại, phi kim, phenol, thuốc kháng sinh, thuốc nhuộm thường khó phân hủy, thời gian phân hủy dài nên có khả năng thâm nhập vào hệ thống nước, đất từ đó thâm nhập vào động thực vật thủy sinh cũng như các loại rau quả, ngũ cốc. Bùn đỏ được tận dụng làm vật liệu xử lý do giá thành thấp, khả năng

hấp phụ mạnh nhiều thành phần ô nhiễm trong nước như kim loại nặng, phi kim, các chất hữu cơ. Do đó, bùn đỏ được sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp và có thể cung cấp những giải pháp đáng kể cho kiểm soát ô nhiễm môi trường.

#### *1.2.3.2. Ứng dụng làm vật liệu xử lý khí thải*

Hàm lượng khí thải từ các ngành công nghiệp tăng lên đáng kể dẫn đến ô nhiễm không khí nghiêm trọng. Bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ các khí ô nhiễm được nghiên cứu nhiều nhất.

### **1.3. Các phương pháp xử lý kháng sinh trong nước**

#### **1.3.1. Phương pháp Fenton**

##### *1.3.1.1. Phản ứng Fenton*

Phản ứng Fenton xảy ra theo cơ chế: ion sắt ( $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$ ) kết hợp với  $\text{H}_2\text{O}_2$  tạo ra gốc tự do ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OOH}$ ). Phản ứng Fenton đòi hỏi thiết lập các điều kiện đặc biệt để đạt được hiệu quả phân hủy chất hữu cơ tối đa.

##### **1.3.1.2. Fenton – điện hóa và Fenton – quang điện hóa**

Quá trình Fenton - điện hóa (EF) gồm quá trình điện hóa  $\text{H}_2\text{O}_2$  tại chỗ tạo ra gốc hydroxyl tự do trong môi trường lỏng dưới sự xúc tác của ion sắt. EF hình thành liên tục của  $\cdot\text{OH}$  mà không tích tụ thuốc thử Fenton, và sự có mặt của các ion sắt thúc đẩy quá trình tạo ra gốc tự do  $\cdot\text{OH}$  xảy ra nhanh hơn do đó tránh lãng phí thuốc thử.

##### **1.3.1.3. Fenton quang hóa**

Dưới sự có mặt của bức xạ có thể kích thích chuyển điện tích từ phối tử sang kim loại nên có tính chất quang hóa. Chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời được coi như một trong những tiến bộ lớn vì sẽ tránh được việc sử dụng đèn UV, với mức tiêu thụ năng lượng cao, giảm mạng lượng bùn thải sắt và làm gia tăng sự phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

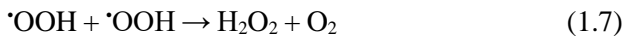
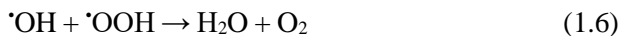
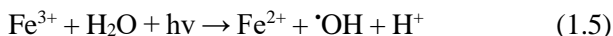
##### **1.3.2. Phương pháp Fenton – siêu âm và quang - Fenton - siêu âm**

### 1.3.2.1. Fenton – siêu âm

Sự kết hợp của siêu âm với Fenton đã chứng minh là có hiệu quả trong việc xử lý nước thải. Việc sử dụng siêu âm giúp nâng cao hiệu quả của quá trình Fenton bằng cách thúc đẩy quá trình tạo ra các gốc tự do hydroxyl một cách nhanh chóng.  $H_2O_2$  được tái tổ hợp do đó thúc đẩy các phản ứng Fenton xảy ra mạnh hơn dẫn đến lượng gốc tự do khơi mào cho quá trình phân hủy tăng. Bức xạ siêu âm làm giảm yêu cầu về lượng thuốc thử hóa học, khắc phục hạn chế của các phản ứng trong quá trình Fenton nhưng tiêu tốn nhiều năng lượng.

### 1.3.2.2. Quang – Fenton – siêu âm

Để khắc phục nhược điểm của Fenton –siêu âm, Fenton –siêu âm kết hợp với ánh sáng tia cực tím được xem là một giải pháp hiệu quả. Quy trình xử lý kết hợp phản ứng Fenton, siêu âm và tia cực tím được sử dụng để đánh giá tác dụng hiệp đồng của các phản ứng Fenton, siêu âm và quang phân trong xử lý cách thành phần ô nhiễm trong nước, xảy ra theo các phương trình phản ứng 1.1÷1.9).



Quá trình Fenton siêu âm có sự hỗ trợ của tia cực tím cần ít hóa chất, đồng thời yêu cầu lượng xúc tác thấp do đó tạo ra lượng bùn nhỏ.

### **1.3.3. So sánh ưu, nhược điểm của một số phương pháp xử lý kháng sinh**

Ưu, nhược điểm và khả năng ứng dụng của các phương pháp xử lý kháng sinh được tổng hợp.

## **CHƯƠNG 2.**

### **ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

#### **2.1. Đối tượng nghiên cứu**

##### **2.1.1. Nước thải**

Trong nghiên cứu này, có 2 loại nước thải nghiên cứu được sử dụng: (1) Mẫu nước nhân tạo nhiễm kháng sinh ciprofloxacin được chuẩn bị tại phòng thí nghiệm. (2) Nước thải thực lấy tại cửa xả ra môi trường, Bệnh viện đa khoa Trung ương Thái Nguyên vào ngày 15/05/2022.

##### **2.1.2. Nguyên liệu và hóa chất**

(1) Bùn đỏ ướt thu từ nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai, Lâm Đồng. (2) Trấu thu thập tại nhà máy xay xát tại Thái Nguyên.

#### **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

##### **2.2.1. Chế tạo vật liệu**

###### *2.2.1.1. Chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và than trấu*

Vật liệu từ bùn đỏ và than trấu (RMR) được chế bằng phương pháp siêu âm.

###### *2.2.1.2. Chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và graphene*

Vật liệu từ bùn đỏ và graphene (RMG) được chế tạo bằng phương pháp điện hóa.

##### **2.2.2. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu**

###### *2.2.2.1. Khảo sát tính chất vật liệu*

###### *2.2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của góc tự do*

###### *2.2.2.3. Khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu*

### **2.2.3. Nghiên cứu khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp Fenton siêu âm và quang Fenton siêu âm với RMR và RMG**

*2.2.3.1. Xây dựng đường chuẩn của CIP*

*2.2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp Fenton siêu âm (SF)*

*2.2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng quang – Fenton - siêu âm*

### **2.2.4. Các phương pháp đánh giá khả năng loại bỏ/phân hủy kháng sinh của vật liệu**

*2.2.4.1. Phương pháp quang phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis)*

*2.2.4.2. Phương pháp sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS)*

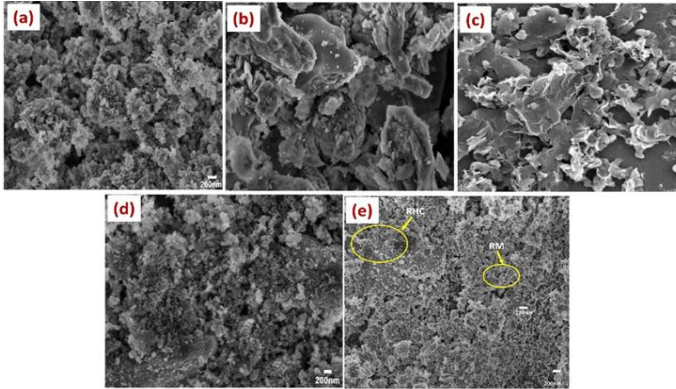
*2.2.4.3. Phương pháp xác định TOC, COD*

## **CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

### **3.1. ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VẬT LIỆU**

#### **3.1.1. Đặc điểm hình thái vật liệu**

Bùn đỏ (RM) gồm các hạt nano xếp đều tạo thành cấu trúc xốp. Than trâu (RHC) gồm các mảnh có kích thước lớn sắp xếp xen kẽ, graphene gồm các tấm mỏng xếp chồng lên nhau. Khi than trâu tổ hợp với bùn đỏ hoặc graphene, quan sát thấy sự kết tụ của bùn đỏ giảm đi, các hạt nano trong bùn đỏ xen kẽ với các mảnh than trâu hoặc các tấm graphene, chứng tỏ vật liệu than trâu, graphene đã cải thiện cấu trúc và làm giảm sự kết tụ các hạt hematite của bùn đỏ.



**Hình 3.1. Ảnh SEM của bùn đỏ (a), than trấu (b), graphene (c) và bùn đỏ/graphene (d), bùn đỏ/than trấu (e)**

### 3.1.2. Thành phần hóa học

Phổ EDX của RMR có mặt của tất cả các nguyên tố trong thành phần của bùn đỏ. Sự tổ hợp giữa bùn đỏ và than trấu làm cho hàm lượng C, O, Si, Fe... thay đổi. Khi bùn đỏ tổ hợp với graphene (RMG) nhờ quá trình điện hóa, hàm lượng carbon trong vật liệu đã tăng mạnh so với bùn đỏ. Đồng thời, thành phần các nguyên tố khác (O, Al, Si, Ca, Fe, Ti) của RMR và RMG cũng thay đổi so với bùn đỏ.

### 3.1.3. Cấu trúc của vật liệu

Phổ XRD cho thấy, khi bùn đỏ kết hợp với than trấu hoặc graphene, thành phần pha và cường độ đỉnh của RMR và RMG tương tự như của bùn đỏ. Có sự biến mất của các peak tại vị trí  $2\theta = 14,09^\circ$  do đã bị phân hủy thành nepheline ( $\text{NaAlSiO}_4$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) tại  $2\theta = 26,91^\circ$  do đã chuyển hóa thành hematite và quartz tại  $2\theta = 27^\circ$  do đã chuyển sang pha vô định hình. Peak C của RHC được tìm thấy trong phổ XRD của RMR và có sự thay đổi về cường độ peak xuất hiện tại vị trí  $2\theta = 54,11^\circ$  (tương ứng với thành phần quartz (4)).

Phổ Raman cho thấy, khi bùn đỏ tổ hợp với than trâu, vị trí đỉnh D và G dịch chuyển với tỉ lệ  $I_D/I_G$  là 1,01 cho thấy có sự chuyển pha từ graphite carbon sang carbon vô định hình. Các peak tại vị trí  $400\text{ cm}^{-1}$  và  $620\text{ cm}^{-1}$  cho thấy sự có mặt của liên kết Si-O-Si và Fe-O. Đỉnh D của vật liệu RMG dịch chuyển nhẹ trong khi đỉnh G giữ nguyên vị trí khi bùn đỏ tổ hợp với graphene, với tỉ lệ  $I_D/I_G$  là 0,77 giảm chứng tỏ hàm lượng graphite tăng hay có chuyển pha. Peak tại  $639\text{ cm}^{-1}$  và  $2706\text{ cm}^{-1}$  chỉ ra sự có mặt của liên kết Fe-O từ bùn đỏ và carbon 2D từ graphene.

#### **3.1.4. Kích thước, diện tích bề mặt riêng của vật liệu**

Khi bùn đỏ tổ hợp với than trâu, diện tích bề mặt riêng của vật liệu tổ hợp giảm đi rất nhiều so với của than trâu nhưng tổng thể tích lỗ xốp và thể tích mesopore lại lớn hơn của than trâu nhưng nhỏ hơn so với của bùn đỏ. RMG có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, nhưng tổng thể tích lỗ xốp và thể tích mesopore nhỏ hơn RMR.

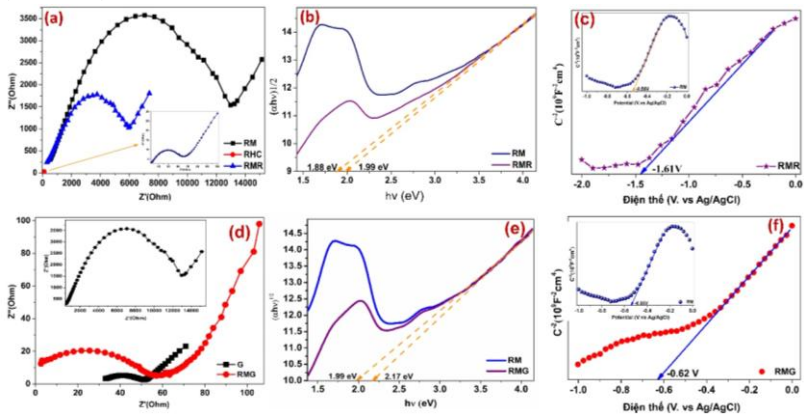
#### **3.1.5. Các nhóm liên kết hóa học trên bề mặt vật liệu**

Phổ FT-IR cho thấy sự xuất hiện các peak chứng tỏ sự có mặt của nhóm  $-\text{CH}_2$  của than trâu, nhóm này dịch chuyển đến vị trí  $2971\text{ cm}^{-1}$  khi bùn đỏ được tổ hợp với than trâu. Peak tại vị trí  $1873\text{ cm}^{-1}$  đại diện cho liên kết đôi của nhóm C=O, peak này dịch chuyển nhẹ đến vị trí  $1799\text{ cm}^{-1}$  trong vật liệu RMR. Peak C=C được tìm thấy tại vị trí  $1648, 1644$  và  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Các peak tại  $1435$  và  $1413\text{ cm}^{-1}$  là peak đặc trưng cho nhóm carbonate, nhóm tạo ra thành phần khoáng calcite của bùn đỏ và vật liệu RMR. Các dải phổ từ  $1108-1006, 562-605$  và  $471-460\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của các nhóm Si-O-Si, Si-O-Al, và Fe-O, các nhóm có thể tìm thấy trong bùn đỏ cũng như vật liệu RMR. RMG xuất hiện các peak đặc trưng cho liên kết C=O, COOH trong thành phần của graphene, biến mất khi bùn đỏ tổ hợp với graphene.

Các dải phổ từ  $996\text{-}1011\text{ cm}^{-1}$ ,  $564\text{-}568\text{ cm}^{-1}$  và  $455\text{-}469\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của Si-O-Si, Si-O-Al và Fe-O xuất hiện trong bùn đỏ cũng như trong vật liệu RMG.

Phổ XPS khảo sát cho thấy thành phần chính của vật liệu RMR là Al, Si, C, O và Fe (xuất hiện tại 73,43; 103,56; 284,32; 530,98 và 711,74 eV) và của RMG là Al, C, O, Fe (xuất hiện tại 60,99; 287,72; 535,78 và 715,37 eV) tương ứng với hàm lượng tương đối của Al 2p, Si 2p, C 1s, O 1s và Fe 2p.

Tính dẫn điện và khả năng truyền điện tử của bùn đỏ trong các phản ứng xúc tác của RMR và RMG là do sự tổ hợp của các oxit Fe và Si liên kết với các thành phần carbon, được xác minh qua phổ tổng trở (EIS) (hình 3.2).



**Hình 3.2: Phổ tổng trở EIS, năng lượng vùng cấm và Mott-Schottky của RHC, RM, RMR (a,b,c) và RM, graphene, RMG (d,e,f)**

Khi RM tổ hợp với RHC hoặc graphene, đường kính hình bán nguyệt của RMR và RMG (hình 3.2a, d) giảm so với của bùn đỏ làm điện trở của xúc tác giảm đi tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển điện tử hoặc tăng mật độ hạt mang điện. Năng lượng vùng cấm của

RMR và RMG xác định từ phổ UV rắn (Hình 3.2b, e) lần lượt là 1,88 eV và 2,17 eV. Giá trị  $E_{VB}$  của RMR và RMG được tính toán lần lượt là +3,39 V và +2,69 V. Giá trị này thuận lợi cho việc tạo ra các gốc tự do như  $\cdot O_2$  và  $\cdot OH$  để khơi mào cho các phản ứng phân hủy các chất ô nhiễm.

### 3.1.6. Điểm đẳng điện của vật liệu

Điểm đẳng điện của vật liệu tổ hợp RMR tăng lên  $pH_{pzc}=7,43$ . trong khi đó điểm đẳng điện của vật liệu tổ hợp RMG giảm xuống  $pH_{pzc} = 6,01$ .

## 3.2. XỬ LÝ KHÁNG SINH CIP BẰNG PHƯƠNG PHÁP FENTON SIÊU ÂM (SF)

### 3.2.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý kháng sinh CIP bằng SF

#### 3.2.1.1. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác và siêu âm đến hiệu suất xử lý kháng sinh CIP bằng SF

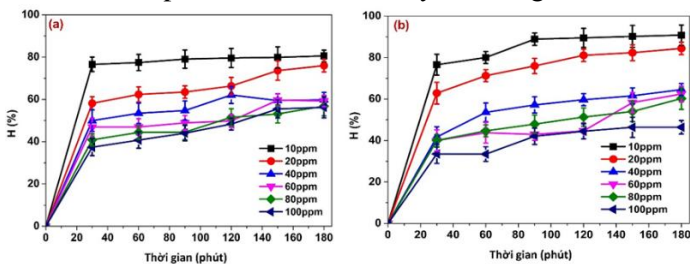
Chỉ sử dụng siêu âm, hiệu suất loại bỏ kháng sinh CIP không đáng kể. Khả năng hấp phụ CIP của các vật liệu RM, RHC và vật liệu tổ hợp RMR cũng tương đối thấp. Khi kết hợp siêu âm và vật liệu, hiệu suất xử lý CIP tăng mạnh, đạt 85,97% sau 180 phút. Khi thời gian siêu âm tăng lên 180 phút, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMG tăng đáng kể, đạt 84,44%.

#### 3.2.1.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SF

Hiệu suất phân hủy CIP bằng SF với vật liệu xúc tác RMR đạt cao nhất là 75% sau 180 phút với nồng độ đầu là 20 mg/L tại pH3. Trong khi đó, hiệu suất phân hủy giảm khi pH tăng dần và chỉ đạt 19,2% tại pH 11. Quá trình phân hủy CIP với sự xuất hiện của RMG diễn ra thuận lợi tại  $pH = 5 \div 9$ , với hiệu suất phân hủy đạt cao nhất (75,20%) sau 180 phút tại pH 5, là giá trị pH gần với của dung dịch gốc ( $pH = 5,2$ ).

### 3.2.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian siêu âm đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SF

Khi nồng độ CIP ban đầu nhỏ (10 mg/L), hiệu suất phân hủy kháng sinh tăng nhanh và đạt cao nhất sau 180 phút. Hiệu suất giảm dần khi nồng độ CIP tăng từ 20 ÷ 100 mg/L. Khi thời gian siêu âm tăng từ 30 lên 180 phút thì hiệu suất xử lý CIP tăng.



**Hình 3.3: Ảnh hưởng của nồng độ CIP ban đầu đến hiệu suất phân hủy bằng SF + RMR tại pH 3 (a) và RMG tại pH 5 (b)**

### 3.1.2.4. Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác đến hiệu suất phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Khi lượng vật liệu xúc tác RMR và RMG tăng từ 0,2 g/L lên 1,2 g/L, hiệu suất phân hủy kháng sinh tăng lên.

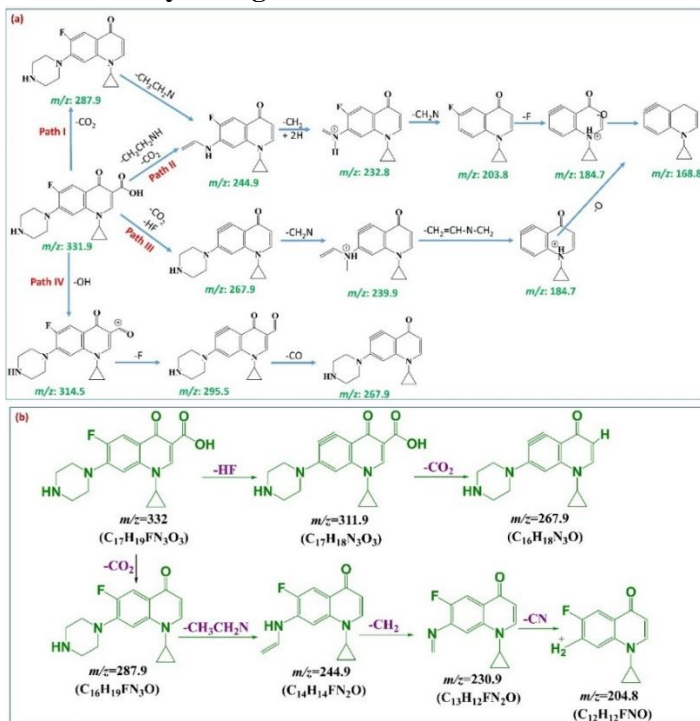
### 3.2.1.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng SF + RMR tăng lên và đạt giá trị lớn nhất tại 40 °C (84,3%), sau đó giảm khi nhiệt độ tăng lên 50 °C (78,5%). Hiệu suất phân hủy CIP với xúc tác RMG tăng dần khi nhiệt độ tăng từ 30 đến 50 °C, tuy nhiên, khi thời gian siêu âm tăng lên 120 phút, hiệu suất phân hủy ở nhiệt độ 30 °C là lớn nhất.

### 3.2.1.6. Ảnh hưởng của khả năng tái sử dụng xúc tác đến hiệu suất phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Hiệu suất phân hủy CIP bằng vật liệu RMR tái sử dụng giảm dần (75% trong lần 1 giảm xuống 70% sau 5 lần tái sử dụng) (hình 3.10a) nhưng không đáng kể chứng tỏ hoạt tính xúc tác của vật liệu RMR ổn định tốt. Hiệu suất phân hủy Fenton siêu âm CIP bằng vật liệu RMG (Hình 3.10b) cũng giảm khi số lần tái sử dụng tăng (80,5% trong lần thứ nhất giảm xuống 50,2% sau lần tái sử dụng thứ 5).

### 3.2.3. Cơ chế xử lý kháng sinh



**Hình 3.4: Quá trình phân mảnh của CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (a) và RMG (b)**

Từ Hình 3.4a, có thể thấy, phân tử mẹ ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{FN}_3\text{O}_3$ ,  $m/z=331,9$ ) được proton hóa tạo ra các ion dương (ion con) tương ứng,

sau đó các ion con tiếp tục được bắn phá tạo thành các mảnh nhỏ hơn theo bốn hướng và có thể phân hủy CIP thành các phân tử có mảnh nhỏ hơn với mảnh nhỏ nhất là  $C_{12}H_{11}N$  ( $m/z= 168,8$ ). Quá trình phân hủy CIP bằng RMG (Hình 3.4b) xảy ra theo 2 hướng với sản phẩm nhỏ nhất của quá trình phân hủy là  $C_{12}H_{11}N$  ( $m/z= 204,8$ ).

### 3.2.3.2. Động học quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Tốc độ quá trình phân hủy CIP bằng RMR tăng khi nhiệt độ tăng chứng minh quá trình phân hủy là quá trình thu nhiệt. Trái với quá trình phân hủy bằng RMR, hằng số tốc độ oxi hóa CIP bằng RMG giảm dần khi nhiệt độ tăng.

**Bảng 3.1: Các thông số tính toán từ đồ thị Arrhenius của quá trình phân hủy CIP bằng SF+RMR hoặc RMG**

Vật liệu	Phương trình	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (J/mol)	A
RMR	$y_1 = -1491,87x - 0,9622$	0,9918	12403,37	0,382
RMG	$y_1 = 9619,32x - 36,7804$	0,9958	-79975,03	$1,063 \cdot 10^{-16}$

Từ bảng 3.1, với SF + RMR, giá trị của năng lượng hoạt hóa biểu kiến thấp chứng tỏ phản ứng phân hủy diễn ra với hàng rào năng lượng thấp và dễ xảy ra hơn. Giá trị này cũng nhỏ hơn so với năng lượng hoạt hóa của quá trình khuếch tán cho thấy quá trình chuyển khối xảy ra trên bề mặt chất xúc tác. Với SF + RMG, năng lượng hoạt hóa âm chứng tỏ các phản ứng không có rào cản. Phản ứng diễn ra do các phân tử va chạm bắt giữ nhau trong một giếng tiềm năng.

$\Delta H^*$  của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR cho thấy quá trình phân hủy là thu nhiệt.  $\Delta S^*$  chứng minh sự tồn tại của hấp phụ hóa học và/hoặc có sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu.  $\Delta G^*$  của quá trình phân hủy cho thấy phản ứng không tự phát và cần bổ sung thêm năng lượng trong suốt quá trình.

**Bảng 3.2: Các thông số nhiệt động lực học tính toán theo biểu thức Eyring – Polanyi của quá trình phân hủy CIP bằng SF + RMR và RMG**

Vật liệu	Nhiệt độ (°K)	E <sub>a</sub> (J/mol)	ΔH* (J/mol)	ΔS* (J/mol)	ΔG* (J/mol)
RMR	303	12403,37	9884,228	-261,361	89077,76
	313		9801,088	-261,631	91692,73
	323		9717,948	-261,893	94310,36
RMG	303	-79975,03	-82494,2	-559,154	86929,46
	313		-82577,3	-253,632	-3190,62
	323		-82660,4	-253,893	-652,99

ΔH\* của quá trình phân hủy bằng Fenton siêu âm +RMR âm chứng tỏ quá trình phân hủy tỏa nhiệt. ΔG\* của phản ứng tại 30 °C cho thấy phản ứng không tự phát... Khi nhiệt độ tăng lên 40 °C và 50 °C, ΔG\* cho thấy phản ứng tự xảy ra. ΔS\* cho thấy sự tồn tại của hấp phụ hóa học và/hoặc có sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu.

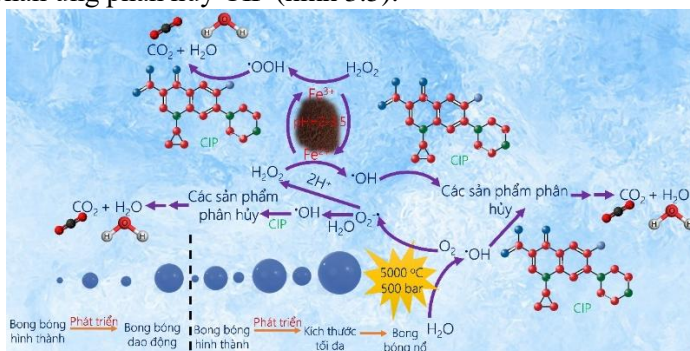
### 3.2.3.3. Vai trò của gốc tự do trong quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Với Fenton siêu âm + RMR, các gốc  $\cdot\text{O}_2^-$  và  $\cdot\text{OH}$  đóng vai trò khơi mào chính cho phân hủy CIP bằng siêu âm. Với Fenton siêu âm + RMG, các gốc hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) và peroxide ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) đóng vai trò quan trọng cho quá trình phân hủy.

### 3.2.3.4. Cơ chế của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Siêu âm sinh ra nhiệt độ và áp suất cao kích thích  $\text{O}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  tạo thành các gốc  $\cdot\text{OH}$  và  $\cdot\text{O}_2^-$ . Gốc  $\cdot\text{OH}$  khơi mào cho phản ứng phân hủy CIP trong khi một phần  $\cdot\text{O}_2^-$  tương tác với  $\text{H}_2\text{O}$  tạo ra gốc  $\cdot\text{OH}$ , một phần tác dụng với  $\text{H}^+$  tạo ra  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tác nhân tương tác với  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

trong vật liệu tạo ra các gốc  $\cdot\text{OOH}$  và  $\cdot\text{OH}$ . Các gốc này khơi mào cho các phản ứng phân hủy CIP (hình 3.5).



**Hình 3.5. Cơ chế quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR**

Với SF + RMG, quá trình phân hủy CIP xảy ra tương tự, tuy nhiên bên cạnh quá trình phân hủy còn xảy ra quá trình hấp phụ CIP vào các lỗ xốp của RMG.

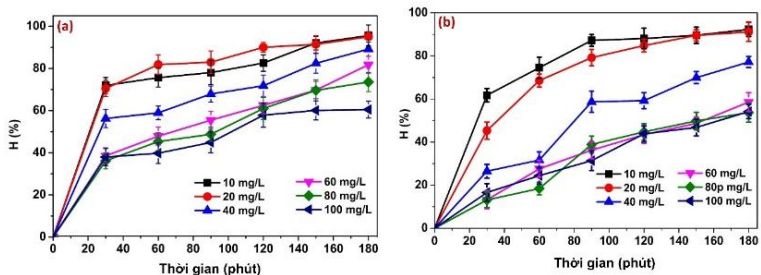
### 3.3. Xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp quang –Fenton - siêu âm (SPF)

#### 3.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý kháng sinh CIP

##### 3.3.1.1. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác, nguồn sáng và siêu âm đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF

Hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF+RMR tại pH 3÷5 sau 180 phút thay đổi không đáng kể (đạt 95,22% và 91,08%). Tuy nhiên, khi pH tăng từ 7÷11, hiệu suất phân hủy giảm dần. Hiệu suất phân hủy bằng SPF+RMG tại pH 3÷7 sau 180 phút thay đổi không đáng kể (lần lượt là 95,65%; 94,63% và 94,36%), chứng tỏ khoảng hoạt động tốt của SPF với sự có mặt của RMG được kéo dài hơn so với RMR.

##### 3.3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian siêu âm và chiếu sáng đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF



**Hình 3.6: Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian siêu âm + chiếu sáng đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMR (a) và RMG (b)**

Hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF+RMR giảm từ 95,61% tại  $C_0=10$  mg/L xuống 60,53% tại  $C_0=100$  mg/L. Hiệu suất phân hủy bằng RMG giảm mạnh hơn, từ 92,34% với  $C_0=10$  mg/L xuống còn 54,19% với  $C_0=100$  mg/L.

#### 3.3.1.4. Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF

Với liều lượng vật liệu xúc tác là 0,5 g/L, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMG và RMR lần lượt là 82,26% và 83,76% sau 180 phút. Khi liều lượng tăng lên 1,0 g/L, hiệu suất phân hủy tăng mạnh (92,14% và 95,05%) sau đó thay đổi không đáng kể (92,34% và 98,05%) khi liều lượng tăng lên 1,5 g/L.

#### 3.3.1.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF

Khi nhiệt độ tăng từ 30 °C lên 40 °C, hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF+ RMR hoặc RMG tăng mạnh (82,86% lên 95,05% và 81,15% lên 91,14%), sau đó thay đổi không đáng kể (96,05% và 94,20%) khi nhiệt độ tăng lên 50 °C.

### *3.3.1.6. Ảnh hưởng của khả năng tái sử dụng xúc tác đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF*

Hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự hỗ trợ của RMR và RMG ở lần đầu sử dụng lần lượt là 91,09% và 90,14%, sau đó giảm dần xuống 77,27% và 72,82% ở lần tái sử dụng thứ 5.

### **3.3.2. Cơ chế xử lý kháng sinh CIP bằng SPF**

#### *3.3.2.1. Phổ LC/MS của quá trình phân hủy CIP bằng SPF*

Với quá trình quang – Fenton – siêu âm sử dụng vật liệu RMR hoặc RMG, có khả năng phân hủy CIP thành mảnh nhỏ hơn, với  $m/z=138,8$ , so với bằng Fenton – siêu âm.

#### *3.3.2.2. Động học quá trình phân hủy CIP bằng SPF*

Tốc độ phản ứng phân hủy CIP bằng SPF+RMR hoặc RMG tăng khi nhiệt độ tăng cho thấy quá trình thu nhiệt. Năng lượng hoạt hóa cho phản ứng phân hủy CIP với SPF +RMR và RMG thấp chứng tỏ phản ứng phân hủy diễn ra với hàng rào năng lượng thấp hơn và dễ xảy ra hơn. Các thông số nhiệt động học cho thấy, quá trình phân hủy CIP bằng SPF+RMR là quá trình thu nhiệt, sự hỗn loạn tăng khi nhiệt độ tăng lên và phản ứng là tự phát ở nhiệt độ cao.

#### *3.3.2.3. Vai trò của gốc tự do trong quá trình phân hủy CIP bằng SPF*

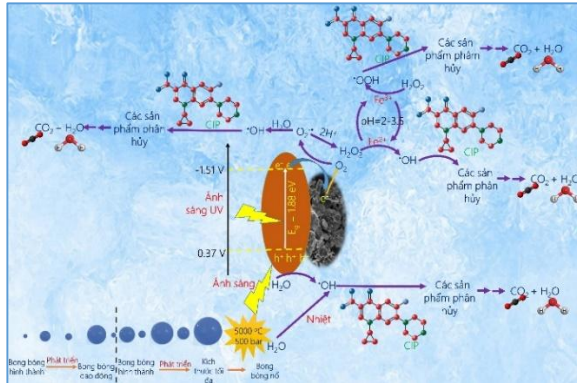
Ascorbic axit bắt gốc  $\cdot O_2^-$  rất hiệu quả cho thấy vai trò rất quan trọng của  $\cdot O_2^-$  đối với quá trình khơi mào cho phản ứng phân hủy CIP bằng quang siêu âm Fenton với sự hỗ trợ của xúc tác RMR và RMG.

#### *3.3.2.4. Cơ chế của quá trình phân hủy CIP bằng SPF*

Quá trình phân hủy CIP bằng SPF xảy ra do tác dụng hiệp đồng của các siêu âm, ánh sáng và tác nhân Fenton dẫn đến hiệu suất phân hủy cao.

### 3.4. Xử lý nước thải thực bằng SF hoặc SPF + RMR và RMG

Kết quả thử nghiệm với nước thải thực cho thấy, hiệu suất loại bỏ độ đục, TOC và kháng sinh trong mẫu nước thải y tế đạt khoảng 62,04% đến 70,13% cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải.



**Hình 3.7.** Cơ chế phân hủy CIP bằng SPF

### KẾT LUẬN CHUNG

Để xử lý kháng sinh ciprofloxacin trong nước, các phương pháp Fenton – siêu âm và quang – Fenton – siêu âm được lựa chọn. Luận án tập trung nghiên cứu tận dụng bùn đỏ làm tác nhân Fenton cho ứng dụng này. Từ các kết quả nghiên cứu, các kết luận được đưa ra:

1. Bùn đỏ, tro trấu có thể được tận dụng làm vật liệu cho quá trình xử lý kháng sinh ciprofloxacin trong nước thông qua quá trình biến tính. Trong đó, vật liệu tổ hợp từ bùn đỏ/than trấu – RMR (với tỉ lệ khối lượng bùn đỏ:than trấu tối ưu là 1:10) được tổng hợp với sự hỗ trợ của siêu âm. Vật liệu tổ hợp bùn đỏ/graphene – RMG được tổng hợp theo phương pháp điện hóa – siêu âm.

2. Vật liệu tổ hợp (bùn đỏ/than trâu, bùn đỏ/graphene) có cấu trúc xốp (với diện tích bề mặt riêng lần lượt là 44,22 m<sup>2</sup>/g và 42,08 m<sup>2</sup>/g) và có chứa các nhóm chức của cả hai nguyên liệu đầu (Fe-O, Si-O...), các nhóm chức có chứa oxy (-OH, -COOH, C-O-C...), những thành phần đóng vai trò quan trọng cho quá trình hấp phụ chất ô nhiễm đến bề mặt vật liệu, đồng thời giúp giảm điện trở do đó tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển điện tử hoặc tăng mật độ hạt mang điện, tránh sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống nên tạo thuận lợi cho sự hấp thụ ánh sáng từ đó giúp cải thiện năng lượng vùng cấm của vật liệu xúc tác dẫn đến giúp điện tử chuyển từ dải hóa trị lên dải cộng hóa trị dễ dàng hơn, giúp tăng tốc độ tạo ra gốc tự do khơi mào cho quá trình phân hủy.

3. Quá trình phân hủy CIP bằng SF+ RMR và RMG đạt hiệu quả tốt nhất (75 % và 75,2% CIP đã được loại bỏ sau 180 phút) tại pH 3, C<sub>0</sub>=20 mg/L; LLVL=1,0 g/L; T=313 K và V=150 mL. Hiệu suất phân hủy giảm nhẹ xuống còn 70% và 50,2% sau 5 lần tái sử dụng. Phân tích cơ chế quá trình phân hủy cho thấy: RMR và RMG phân hủy CIP thành phân tử con có m/z nhỏ nhất là 168,8 và 204,8. Quá trình phân hủy CIP bằng SF + RMR tuân theo mô hình động học giả bậc 1 với tốc độ phân hủy đạt 0,00288 phút<sup>-1</sup>. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy là 12403,37 J/mol nhỏ phản ứng phân hủy diễn ra với hàng rào năng lượng thấp và dễ xảy ra hơn. Quá trình phân hủy CIP bằng RMG có năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn 0 chứng tỏ các phản ứng không có rào cản. Quá trình phân hủy bằng RMR và RMG là thu nhiệt – tỏa nhiệt và xảy ra do hấp phụ hóa học và/hoặc có sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu, phản ứng không tự phát, cần cung cấp năng lượng và các gốc hydroxyl (\*OH), peroxide (\*O<sub>2</sub>\*) đóng vai trò quan trọng nhất cho quá trình phân hủy.

4. Quá trình phân hủy bằng SPF + RMR và RMG đạt tối ưu (91,02% và 94,65%) tại pH=5,  $C_0=20$  mg/L;  $t=180$  phút,  $T = 313K$  và  $V=350$  mL, liều lượng vật liệu RMG là 1,0 g/L. Sau 5 lần tái sử dụng RMR và RMG, hiệu suất phân hủy giảm xuống 77,27% và 72,82%. Phân tích cơ chế phân hủy cho thấy: RMR và RMG phân hủy CIP thành mảnh con có m/z nhỏ nhất là 138,7 và 138,8. Quá trình phân hủy tuân theo mô hình động học giả bậc 1 với tốc độ phân hủy  $0,0045$  phút<sup>-1</sup>;  $0,0112$  phút<sup>-1</sup>;  $0,0123$  phút<sup>-1</sup>. Quá trình có năng lượng hoạt hóa dương và nhỏ hơn của một số phản ứng khác chứng tỏ các phản ứng có rào cản năng lượng thấp. Quá trình thu nhiệt, sự hỗn loạn tăng khi nhiệt độ tăng lên, phản ứng tự phát ở nhiệt độ cao, và các gốc  $\cdot OH$ ,  $\cdot O_2$  đóng vai trò quan trọng nhất cho quá trình phân hủy.

5. Kết quả nhận được từ luận án tạo luận cứ cung cấp giải pháp tận dụng bùn đỏ, than trâu từ chất thải thành chất có ích cho các mục đích bảo vệ môi trường.