

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2025

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

GS.TS LÊ THANH SƠN

1. GS.TS. NGUYỄN MẠNH KHẢI

2. PGS.TS. ĐẶNG VĂN THÀNH

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của GS.TS. Nguyễn Mạnh Khải và PGS.TS. Đặng Văn Thành. Tất cả các xuất bản được công bố chung với các cán bộ hướng dẫn khoa học và các đồng nghiệp đã được sự đồng ý của các tác giả trước khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa từng được công bố và sử dụng để bảo vệ trong bất cứ một luận án nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Mai

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Nguyễn Mạnh Khải, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN và PGS.TS. Đặng Văn Thành, Bộ môn Lý – Lý sinh y học, Trường Đại học Y – Dược, Đại học Thái Nguyên, những người thầy đầy tâm huyết, mẫu mực đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian thực hiện và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn các thầy cô trong các đơn vị: Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ môi trường xanh và tái chế chất thải, bộ môn Công nghệ môi trường, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã truyền cho tôi những kiến thức, chỉ bảo, ủng hộ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cũng như những góp ý về chuyên môn cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Luận án được hoàn thành dưới sự tài trợ của đề tài “Nghiên cứu tái sử dụng bùn đỏ để chế tạo vật liệu tổ hợp các bon - bùn đỏ ứng dụng xử lý chất hữu cơ và kháng sinh trong môi trường nước”, mã số đề tài 105.08-2021.32 do GS.TS. Nguyễn Mạnh Khải làm chủ nhiệm. Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) và sự tài trợ cho đề tài nêu trên đã giúp tôi có thể thực hiện nghiên cứu một cách đầy đủ và chi tiết.

Tôi xin cảm ơn các anh chị em đồng nghiệp tại phòng thí nghiệm Bộ môn Lý – Lý sinh y học, Trường Đại học Y-Dược, Đại học Thái Nguyên đã tạo điều kiện giúp tôi thực hiện một số nội dung quan trọng của luận án, đồng thời có những chia sẻ, góp ý quý báu về chuyên môn.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình, người thân, bạn bè và đồng nghiệp tại Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên, nơi tôi công tác đã luôn quan tâm, giúp đỡ, động viên và khích lệ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Một lần nữa, tôi xin chân thành cảm ơn!

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	10
1. TÍNH CẤP THIẾT CỦA NGHIÊN CỨU	10
2. MỤC TIÊU CỦA NGHIÊN CỨU	12
3. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN	13
4. NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	13
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU	14
1.1. Nguồn gốc và tính chất của bùn đỏ	14
1.1.1. Nguồn gốc của bùn đỏ	14
1.1.2. Tính chất của bùn đỏ	15
1.2. Các biện pháp tận dụng bùn đỏ	19
1.2.1. Ứng dụng trong ngành xây dựng	20
1.2.2. Ứng dụng làm bột màu	24
1.2.3. Ứng dụng làm vật liệu xử lý môi trường	26
1.3. Kháng sinh trong nước và các phương pháp Fenton xử lý kháng sinh trong nước...44	
1.3.1. Kháng sinh trong nước	44
1.3.2. Các phương pháp Fenton xử lý kháng sinh trong nước	48
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .64	
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	64
2.1.1. Bùn đỏ	64
2.1.2. Trấu	65
2.1.3. Mẫu nước nghiên cứu	65
2.2. Nội dung nghiên cứu	66
2.2.1. Chế tạo vật liệu	66
2.2.2. Nghiên cứu khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp Fenton siêu âm và quang Fenton siêu âm với RMR và RMG.....	69
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	74
2.3.1 Phân tích đặc trưng tính chất của vật liệu	74

2.3.2. Khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu	75
2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của góc tự do	75
2.2.4. Các phương pháp đánh giá khả năng loại bỏ/phân hủy kháng sinh của vật liệu..	76
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	77
3.1. Đặc trưng tính chất vật liệu	77
3.1.1. Đặc điểm hình thái vật liệu	77
3.1.2. Thành phần hóa học	78
3.1.3. Cấu trúc của vật liệu	81
3.1.4. Kích thước, diện tích bề mặt riêng của vật liệu	83
3.1.5. Các nhóm liên kết hóa học trên bề mặt vật liệu (FT-IR, XPS)	85
3.1.6. Điểm đẳng điện của vật liệu.....	93
3.2. Xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp fenton siêu âm (SF)	95
3.2.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý kháng sinh CIP bằng SF.....	95
3.2.2. Cơ chế xử lý kháng sinh	105
3.3. Xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp quang –Fenton - siêu âm (SPF)	118
3.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý kháng sinh CIP	118
3.3.2. Cơ chế xử lý kháng sinh CIP bằng SPF	126
KẾT LUẬN CHUNG	139
KIẾN NGHỊ	141
TÀI LIỆU THAM KHẢO	144
PHỤ LỤC	169

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu viết tắt	Chữ viết đầy đủ/Tiếng việt
ARM	Bùn đỏ hoạt hóa với axit
ARG	Axit Red G
BET	The Brunauer, Emmett and Teller
CIP	Ciprofloxacin
COD	Chemical oxygen demand (Nhu cầu oxi hóa học)
Co-RM	Bùn đỏ - cobalt nitrate hexahydrate
DFT	Density functional theory (Lý thuyết phiếm hàm mật độ)
DLS	Dynamic Light Scattering (Tán xạ ánh sáng động)
EDX	Energy-dispersive X-ray (tán xạ năng lượng tia X)
EF	Electro-Fenton (điện hóa – Fenton)
E_g	Band gap energy (Năng lượng vùng cấm)
FT-IR	Infrared (quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier)
LC-MS	Liquid chromatography – mass spectrometry (Sắc ký lỏng – phổ khối)
LFX	Levofloxacin
LEVO	Levofloxacin
MDZ	Metronidazole
NFX	Norfloxacin
NOR	Norfloxacin
RM	Red mud (Bùn đỏ)
RM-nZVI/Ni	Red mud/nZVI/Ni
PEF	Photo-electro-Fenton (quang – điện hóa – Fenton)
RMBC	Red mud/biochar (Than sinh học/bùn đỏ)
RMG	Red mud/graphene (Bùn đỏ/graphene)
RM-PB	Red mud/ (Bùn đỏ-xanh phổ)
RM-GO	Red mud/graphene oxide(Bùn đỏ và graphene oxide)

RMR	Red mud/rice husk char (Bùn đỏ/than trấu)
RMC	Red mud/char (Bùn đỏ/than trấu)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Kính hiển vi điện tử quét)
SF	Sono Fenton (Fenton siêu âm)
SPF	Sono photo Fenton (quang Fenton siêu âm)
SMX	Sulfamethoxazol
TC	Tetracycline
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
TEM	Transmission Electron Microscopy (Kính hiển vi điện tử truyền qua)
TOC	Total organic carbon (Tổng carbon hữu cơ)
TSS	Total Suspended Solids (Tổng chất rắn lơ lửng)
UV-Vis	Ultraviolet–Visible (Tử ngoại –khả kiến)
XRD	X-Ray diffraction (Nhiều xạ tia X)
XRF	X-Ray fluorescence (Tia X huỳnh quang)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Phổ quang điện tử tia X)
XRD	X–ray Diffraction (Nhiều xạ tia X)

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Thành phần hóa học của bùn đỏ (%) tại các địa điểm khác nhau	17
Bảng 1.2. Thành phần khoáng của bùn đỏ tại các địa điểm khác nhau	18
Bảng 1.3. Các dạng tồn tại của các khoáng vật trong bùn đỏ	18
Bảng 1.5. Các kháng sinh phổ biến bị khoáng hóa bởi quá trình Fenton - điện hóa	53
Bảng 1.6. Quá trình phân hủy bằng Fenton- siêu âm và quang - Fenton - siêu âm	59
Bảng 1.7. So sánh các phương pháp Fenton trong xử lý kháng sinh	60
Bảng 2.1. Thành phần hóa học chủ yếu của bùn đỏ tại nhà máy sản xuất alumin Tân Rai	64
Bảng 2.3. Các thông số lập đường chuẩn CIP trên máy UV-Vis	69
Bảng 3.1. Thành phần nguyên tố của bùn đỏ	80
Bảng 3.2. Diện tích bề mặt riêng và kích thước của các vật liệu	85
Bảng 3.3. Các liên kết đặc trưng từ phổ FT-IR của RMR và RMG	86
Bảng 3.4. Các liên kết đặc trưng từ phổ XPS của RMR và RMG	89
Bảng 3.5. Tương tác giữa CIP và RMG tại các giá trị pH khác nhau	99
Bảng 3.6. Các thông số tính toán từ các mô hình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SF +RMR hoặc RMG	110
Bảng 3.7. Các thông số tính toán từ đồ thị Arrhenius của quá trình phân hủy CIP bằng SF+RMR hoặc RMG	112
Bảng 3.8. 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.	113
Bảng 3.9. Các thông số của phương trình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SPF +RMR hoặc RMG	132
Bảng 3.10. Các thông số tính toán từ phương trình Arrhenius của quá trình phân hủy CIP bằng SPF+RMR hoặc RMG	133
Bảng 3.11. Các thông số nhiệt động lực học tính toán theo biểu thức Eyring – Polanyi của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR và RMG.	134

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Sơ đồ quy trình sản xuất nhôm từ quặng bauxit theo công nghệ Bayer [42] ...	15
Hình 1.2. Hồ chôn bùn đỏ tại Tân Rai và Nhân Cơ	16
Hình 1.3. Sơ đồ tổng hợp geopolimer từ bùn đỏ [122]	21
Hình 1.4. Sơ đồ chế tạo geopolimer độ bền cao từ bùn đỏ và xỉ lò [167]	22
Hình 1.5. Ảnh SEM của mẫu A1 (40 wt% bùn đỏ, 40 wt% tro bay), A2 (50 wt% bùn đỏ, 30 wt% tro bay) và A3 (60 wt% bùn đỏ, 20 wt% tro bay) [40].....	23
Hình 1.6. Cấu trúc của gốm xốp chứa 40% bùn đỏ + 60% tro bay (a) và 60% bùn đỏ + 40% tro bay (b) [67].....	24
Hình 1.7. Sơ đồ quá trình chuyển hóa bùn đỏ thành chất tạo màu trong men [33] ..	25
Hình 1.8. Men gốm: (a) màu trong suốt; màu trắng sáng có chứa 3% bùn đỏ không nung, nung ở 1200 °C, bùn mạ không nung và bùn mạ nung ở 1200 °C [33]	26
Hình 1.9. Chất hấp phụ bùn đỏ cho hấp phụ các chất ô nhiễm từ nước thải [35].....	28
Hình 1.10. Sơ đồ biến tính bùn đỏ bằng chitosan (RM/CS) và ảnh hưởng của tỉ lệ chitosan đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu [91].....	31
Hình 1.11. Sơ đồ tổng hợp RM-GO composite [128].....	34
Hình 1.12. Cơ chế phân hủy kháng sinh SMX bằng RMC [8]	35
Hình 1.13. Sơ đồ thiết bị phản ứng sục khí [96]	39
Hình 1.14. Cấu trúc của ciprofloxacin (1-cyclopropyl-6-flouro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic axit) [185]	48
Hình 1.15. Sơ đồ quá trình Fenton-điện hóa dị thể xảy ra trong môi trường axit [99]	54
Hình 1.16. Cơ chế hình thành gốc tự do nhờ sóng siêu âm [142].....	56
Hình 2.2. Sơ đồ chế tạo than trấu	66
Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo vật liệu bùn đỏ/than trấu (RMR)	67
Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu graphene [108].....	68
Hình 2.5. Sơ đồ chế tạo vật liệu bùn đỏ/graphene (RMG)	69
Hình 2.6. Đường chuẩn của dung dịch CIP	70

Hình 2.7. Sơ đồ thí nghiệm phân hủy CIP bằng Fenton – siêu âm với xúc tác RMR hoặc RMG	70
Hình 2.8. Sơ đồ quá trình xử lý kháng sinh CIP bằng SPF với RMR hoặc RMG....	72
Hình 3.1. Ảnh SEM của bùn đỏ (a), than trấu (b), graphene (c) và bùn đỏ/graphene (d), bùn đỏ/than trấu (e)	77
Hình 3.2. Ảnh TEM của bùn đỏ (a), than trấu (b), graphene (c) và bùn đỏ/graphene (d), bùn đỏ/than trấu (e)	78
Hình 3.3. Phổ EDX của bùn đỏ, than trấu, graphene và vật liệu tổ hợp bùn đỏ/than trấu (RMR) và bùn đỏ/graphene (RMG).....	80
Hình 3.4. Phổ nhiễu xạ tia X (a, b) và phổ Raman (c,d) của bùn đỏ, than trấu, graphene, RMR và RMG	83
Hình 3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N ₂ và đường phân bố kích thước lỗ xốp của bùn đỏ, than trấu, RMR (a,b) và bùn đỏ, graphene, RMG (c,d).....	84
Hình 3.6. Phổ FT-IR của RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b).....	87
Hình 3.7. Phổ XPS khảo sát và phổ XPS của C 1s, O 1s và Fe 2p của RMR (a, c,d,e) và RMG (b, f, g, h).....	89
Hình 3.8. 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)	91
Hình 3.9. Điểm đẳng điện (pH _{pzc}) của RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b) ...	94
Hình 3.10. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b) và siêu âm (CIP) đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng Fenton siêu âm (pH 5,2; C ₀ =10 mg/L; t=180 phút; V=100 mL).....	97
Hình 3.11. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm sử dụng xúc tác RMR (a) và RMG (b) (C ₀ =20 ppm, t=180 phút, m=0,1 g, V=100 mL) ..	98
Hình 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ CIP ban đầu đến hiệu suất phân hủy bằng Fenton siêu âm + RMR tại pH 3 (a) và RMG tại pH 5 (b) (t =180 phút, m=0,1 g, V = 100 mL).....	101

Hình 3.13. Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác RMR (a) (tại pH 3) và RMG (b) (tại pH 5) đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP ($C_0=20$ mg/L, $t=180$ phút, $V=100$ mL).....	102
Hình 3.14. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (pH 3) (a) và RMG (pH 5) (b) $C_0=10$ mg/L, $t=180$ phút, $m=1,0$ g/L, $V=100$ mL).....	103
Hình 3.15. Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu RMR (pH 3) (a), và RMG (pH 5) (b) ($C_0=20$ mg/L, $t=180$ min, $m=1,0$ g/L, $V=100$ mL).....	104
Hình 3.16. Phổ LC/MS của quá trình phân mảnh CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (a) và RMG (b).....	106
Hình 3.17. Quá trình phân mảnh của CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (a) và RMG (b)..	108
Hình 3.18. Mô hình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SF +RMR (a) và RMG (b).....	109
Hình 3.19. Phương trình Arrhenius đối với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR và RMG	112
Hình 3.20. Ảnh hưởng của chất tẩy gốc tự do ethanol, ascorbic axit, và EDTA đến Fenton siêu âm + RMR (b) và RMG (b).....	115
Hình 3.21. Cơ chế quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR	116
Hình 3.22. Cơ chế quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMG (a) và quá trình hấp phụ CIP bằng RMG (b).....	118
Hình 3.23. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b), siêu âm và nguồn sáng đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng quang - Fenton - siêu âm (pH 5,4; $C_0=10$ mg/L; $t=180$ phút;.....	120
$V=350$ mL).....	120
Hình 3.24. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy bằng SPF+ RMR (a) và RMG (b) ($C_0=20$ mg/L; $t=180$ phút; $V=350$ mL; $m=0,35$ g)	121
Hình 3.25. 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)) (pH 5; $t=180$ phút; $V=350$ mL; $m = 0,35$ g)	122

Hình 3.26. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu RMR (a) và RMG (b) đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF ($C_0=20$ mg/L; pH 5; $t=180$ phút; $V=350$ mL)	124
Hình 3.27. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMR (a) và RMG (b) ($C_0=20$ mg/L; pH 5; $t=180$ phút; $V=350$ mL; $m = 0,35$ g)	125
Hình 3.28. Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu RMR (a) và RMG (b) qua quá trình SPF ($C_0=23$ mg/L, $t=180$ min, $m=1,0$ g/L, $V=350$ mL)	126
Hình 3.29. Phổ LC/MS của quá trình phân mảnh CIP bằng SPF với sự có mặt của RMR (a) và RMG (b)	127
Hình 3.30. Quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của RMR (a) và RMG (b)....	130
Hình 3.31. Phương trình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR (a) và RMG (b).....	131
Hình 3.32. Đồ thị Arrhenius đối với quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR và RMG.....	133
Hình 3.33. Ảnh hưởng của chất tẩy gốc tự do ethanol, ascorbic axit, và EDTA đến SPF + RMR (a) và RMG (b)	135
Hình 3.34. Cơ chế đề xuất quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMR	137
Hình 3.35. Cơ chế đề xuất quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMG	138
Hình PL3. Sơ đồ quá trình đo COD trên máy.....	173

MỞ ĐẦU

1. TÍNH CẤP THIẾT CỦA NGHIÊN CỨU

Bùn đỏ là chất thải được tạo ra từ ngành công nghiệp sản xuất nhôm bằng quặng bauxite theo công nghệ Bayer. Quá trình sản xuất nhôm dựa trên công nghệ này thải ra một lượng rất lớn bùn đỏ chứa các chất rắn và kim loại độc hại, do đó bùn đỏ được coi là vấn đề môi trường nghiêm trọng nhất của ngành luyện nhôm. Màu đỏ của bùn là do sắt bị oxy hóa, và đây là thành phần chính, có thể chiếm đến 60% khối lượng của bùn đỏ. Bên cạnh sắt oxit, bùn đỏ còn chứa các oxit và hydroxit kim loại khác của Al, Ti, Si, Mn, Ca, Na... , những thành phần tạo nên các khoáng vật phức tạp như hematite, boehmite, sodalite, aluminosilicate, quartz, perovskite, goethite, cancrinite. Sự có mặt của các thành phần này trong bùn đỏ làm cho 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 nhiều vấn đề nghiêm trọng, đáng kể nhất là: (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 do bùn đỏ có chứa lượng dư kiềm nên thường có pH cao; (iv) hàm lượng kim loại lớn gây ra ô nhiễm bụi mịn khi bùn đỏ khô; và (v) một lượng lớn kiềm và nhôm bị mất theo bùn và dịch thải. Trước thực tế này, việc nghiên cứu xử lý và tận dụng bùn đỏ một cách bền vững và thân thiện môi trường có ý nghĩa cấp bách đối với các quốc gia nhằm phát triển nền công nghiệp sản xuất nhôm đồng thời bảo vệ môi trường. Đây cũng là một thách thức đối với các nhà khoa học và các nhóm nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam.

Cho đến nay, ở Việt Nam và trên thế giới đã có nhiều giải pháp để tận dụng bùn đỏ, 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, v.v hay làm bột màu trong sản xuất gốm sứ, sơn, thép; (ii) thu hồi kim loại quý như galium, vanadium, titan và đất hiếm hay các kim loại thường 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 trong nước thải, hấp phụ CO₂ trong khí thải và phân hủy các chất hữu cơ khó phân hủy.

Bên cạnh tác động môi trường của ngành công nghiệp luyện nhôm, việc xuất hiện các chất ô nhiễm mới trong các nguồn nước cũng đặt ra nhiều thách thức môi trường cần giải quyết. Các nghiên cứu và khảo sát gần đây cho thấy các chất ô nhiễm mới nổi như các sản phẩm chăm sóc sức khỏe, dược phẩm, hormone và đặc biệt là thuốc kháng sinh có mặt trong các nguồn nước thải và nước mặt với nồng độ rất cao, đe dọa nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người. Hầu hết các loại thuốc kháng sinh đều khó phân hủy, tồn tại lâu dài trong nước thải và môi trường tiếp nhận. Tồn dư kháng sinh trong nước làm phát triển hệ vi khuẩn kháng thuốc gây khó khăn cho việc điều trị bệnh. Do đó, các công nghệ xử lý nước thải cần phải được cải tiến để có thể xử lý và loại bỏ các chất kháng sinh và các chất ô nhiễm khác đến nồng độ an toàn cho phép.

Hiện đã có nhiều phương pháp khác nhau để xử lý các chất kháng sinh trong nước, trong đó tiềm năng nhất là phương pháp oxy hoá nâng cao Fenton. Tương tự các quá trình oxy hoá nâng cao khác, quá trình Fenton xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước nhờ các tác nhân oxy hoá tạo ra tại chỗ để chuyển hoá các chất ô nhiễm này thành các sản phẩm không độc hại với môi trường, do đó không tạo ra dòng thải thứ cấp. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu thực tế cho thấy các quá trình Fenton đơn thuần khó có thể áp dụng ở quy mô lớn để xử lý các chất kháng sinh trong nước thải, do các chất ô nhiễm này có độ bền hóa học cao, đòi hỏi thời gian phân hủy dài, tiêu tốn nhiều năng lượng, quá trình phân hủy diễn ra phức tạp và khó kiểm soát. Để nâng cao hiệu quả xử lý, Fenton thường được kết hợp với các quá trình khác như điện hóa – siêu âm, quang – siêu âm, tạo thành các quá trình Fenton cải tiến (Fenton – điện hóa, Fenton – siêu âm, quang – Fenton – siêu âm). Các nghiên cứu và công bố gần đây đã chứng tỏ hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm mới nổi nói chung và kháng sinh nói riêng của các quá trình Fenton cải tiến.

Hướng nghiên cứu tận dụng bùn đỏ làm vật liệu xúc tác cho các quá trình Fenton cải tiến được nhiều nhà khoa học và nhóm nghiên cứu đặc biệt quan tâm.

Điều này là do thành phần chính của bùn đỏ là sắt oxit - một chất xúc tác quan trọng của các quá trình Fenton cải tiến. Việc tận dụng bùn đỏ làm chất xúc tác cho các quá trình Fenton cải tiến xử lý các chất ô nhiễm mới nổi, đặc biệt là các thuốc kháng sinh, đạt được hai mục đích: tận dụng bùn đỏ thải ra từ quá trình sản xuất nhôm và bảo vệ môi trường nước trước tác động nguy hại của các chất ô nhiễm mới nổi. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu này còn khá mới và những kết quả nghiên cứu ban đầu còn nhiều hạn chế. 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 cần 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.

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 CỦA NGHIÊN CỨU

Như trình bày ở trên, mục đích lớn nhất của luận án là giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm và lãng phí nguồn nguyên liệu bùn đỏ thải ra từ quá trình sản xuất nhôm bằng cách tận dụng làm nguyên liệu cho quá trình xử lý nước thải tiên tiến, thân thiện với môi trường. Với mục đích ấy, các nghiên cứu trong luận án hướng đến 03 mục tiêu chính sau: (1) 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 trấu, graphene). (2) Ứng dụng vật liệu chế tạo được xử lý 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. (3) Đề xuất cơ chế quá trình phân hủy kháng sinh CIP.

3. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN

3.1. Ý nghĩa khoa học

Nghiên cứu tận dụng bùn đỏ để xử lý dư lượng kháng sinh trong môi trường nước là cơ sở khoa học giúp: (1) Tìm hiểu được cơ chế tổng hợp vật liệu xúc tác trên cơ sở bùn đỏ, than trấu, graphene và ứng dụng trong xử lý nước bằng công nghệ Fenton siêu âm và quang Fenton siêu âm. (2) Đưa ra được cơ chế của quá trình xử lý kháng sinh. (3) Cung cấp thêm giải pháp tận dụng bùn đỏ với việc đưa ra công nghệ tái sử dụng môi trường pH cao và các oxide trong bùn thải cho các mục đích bảo vệ môi trường. Tạo được luận cứ khoa học cho việc biến bùn đỏ từ chất thải thành nguồn tài nguyên

3.2. 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

(1) Giảm sự kết tụ của bùn đỏ bằng cách tổ hợp với vật liệu than trấu bằng phương pháp siêu âm và graphene bằng phương pháp điện hóa.

(2) Ứng dụng vật liệu tổ hợp làm vật liệu xúc tác cho quá trình Fenton với sự hỗ trợ của siêu âm hoặc quang siêu âm cho xử lý CIP trong nước.

(3) Chỉ ra cơ chế quá trình phân hủy kháng sinh CIP trong nước sử dụng phương pháp sắc ký lỏng ghép phổ khối LC/MS và thí nghiệm bẫy gốc tự do.

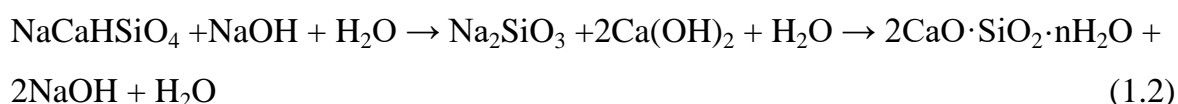
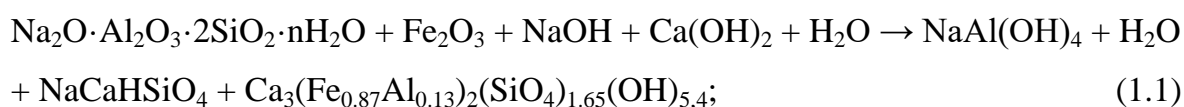
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. Nguồn gốc và tính chất của bùn đỏ

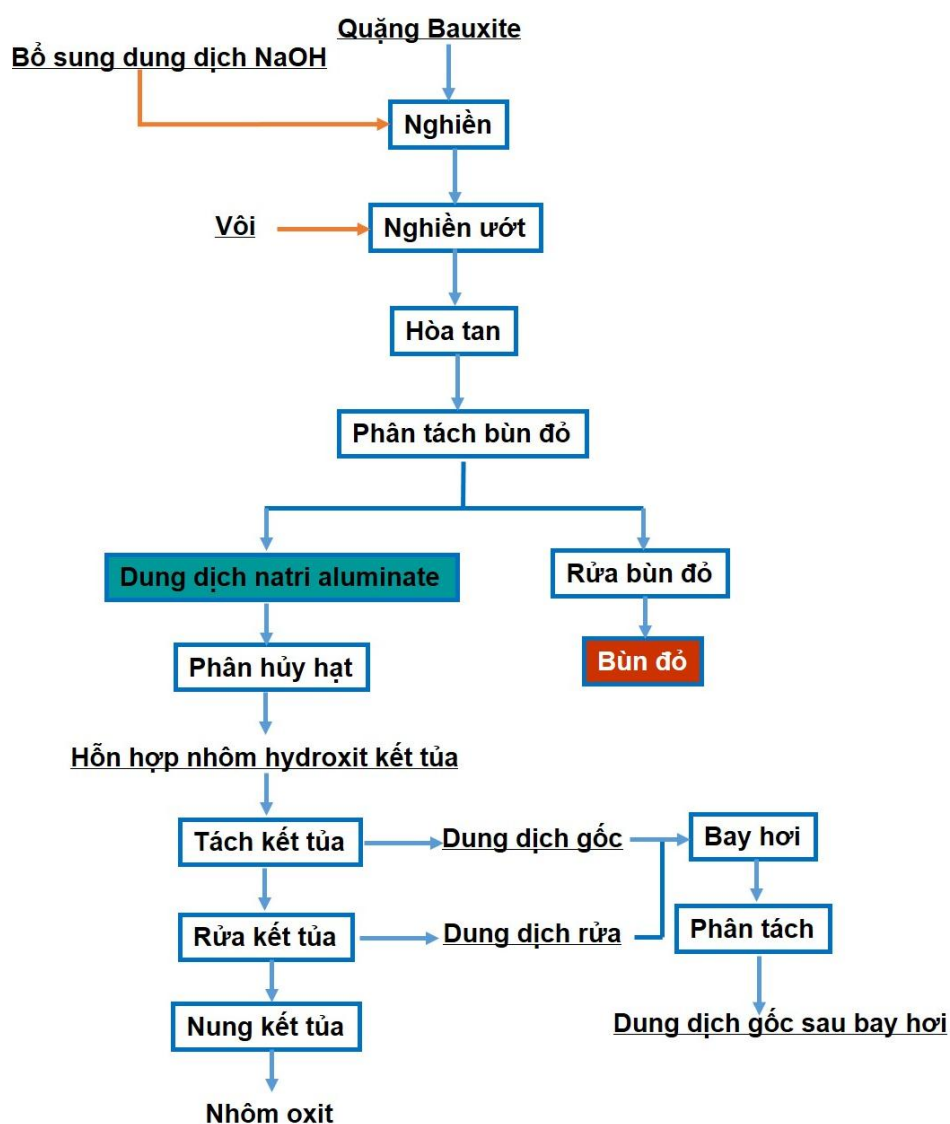
1.1.1. Nguồn gốc của bùn đỏ

Bùn đỏ là sản phẩm thải rắn có nguồn gốc từ quá trình sản xuất nhôm từ quặng Bauxite theo công nghệ Bayer, một công nghệ thủy luyện đơn giản dựa trên sự hòa tan có chọn lọc nhôm oxit trong quặng bằng dung dịch kiềm [9]. Do đó, bùn đỏ là hỗn hợp của các khoáng vật có sẵn trong quặng Bauxite như muscovite, hematite (Fe_2O_3), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), quartz (SiO_2), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Hình 1.1 là quy trình sản xuất nhôm từ quặng Bauxite theo công nghệ Bayer [42]. Theo công nghệ này, đầu tiên, quặng Bauxite được nghiền nhỏ sau đó thêm dung dịch NaOH 40-60% và bơm vào bồn lớn trước khi tiếp tục quá trình nghiền ướt, đồng thời bổ sung vôi để quá trình hòa tan quặng xảy ra và loại bỏ cặn mịn. Trong bước này, NaOH và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phản ứng với các khoáng có chứa nhôm của quặng Bauxite ở nhiệt độ 170-210 °C và áp suất 2-3 atm theo phương trình :



Tiến hành lọc hỗn hợp thu được dung dịch natri aluminate và phần chất rắn không tan (chiếm 20-40%) có màu đỏ đặc trưng nên gọi là bùn đỏ.



Hình 1.1. Sơ đồ quy trình sản xuất nhôm từ quặng bauxit theo công nghệ Bayer [42]

1.1.2. Tính chất của bùn đỏ

Hàng năm, khối lượng bùn đỏ sinh ra do hoạt động sản xuất nhôm ở Tây Nguyên rất lớn. Nếu khai thác hết 7 tỷ tấn quặng bauxite hiện có để sản xuất nhôm, thì lượng bùn đỏ sinh ra ước tính khoảng 2,64 tỷ tấn [188]. Lượng bùn đỏ này chủ yếu được lưu trữ trong các hồ chứa (hình 1.2). Nếu các hồ chôn bùn đỏ cao 10 m, thì diện tích mặt hồ chôn bùn đỏ cần có là 10.000 ha (100 km²). Hơn nữa, các hồ bùn đỏ này không bị đông cứng hoàn toàn, nên sẽ là tác nhân gây ô nhiễm và suy thoái môi trường. Tuy nhiên, theo nghiên cứu của Lưu Đức Hải và các cộng sự [4],

bùn đỏ Tây Nguyên không chứa chất phóng xạ. Các nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng, ngoài những thành phần sẵn có trong quặng Bauxite như các oxit kim loại (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) có trong các khoáng vật (hematite, aluminosilicate, quartz, perovskite, goethite)... và một số nguyên tố vi lượng (V, Ni, , Zn, Sc, Ga), bùn đỏ còn có chứa dư lượng kiềm (NaOH) và dung dịch aluminat natri không thu hồi hết được sau quá trình phân tách bùn đỏ. Do có chứa NaOH dư nên bùn đỏ có độ kiềm cao ($\text{pH} \sim 10 \div 13$), vì vậy bùn đỏ có thể gây ra ô nhiễm đất đai, nước mặt cũng như nước ngầm cho khu vực xung quanh hồ chứa từ đó ảnh hưởng tới sức khỏe cộng đồng.



Hình 1.2. Hồ chôn bùn đỏ tại Tân Rai và Nhân Cơ

Nghiên cứu của nhóm tác giả Lưu Đức Hải và cộng sự cũng chỉ ra rằng, thành phần khoáng vật chính của bùn đỏ tại các nhà máy aluminum Tây Nguyên bao gồm: Fe_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, SiO_2 . Vì vậy, bùn đỏ có thể là nguồn nguyên liệu tiềm năng cho quá trình thu hồi các oxit kim loại, tận dụng làm bột màu, tận dụng làm nguyên liệu cho sản xuất thép, tận dụng làm vật liệu xử lý môi trường. Kích thước hạt của bùn đỏ tại các nhà máy aluminum Tây Nguyên được chia thành 3 nhóm theo tỷ lệ % như sau: kích thước hạt 1 mm - 0,05 mm (chiếm 57,0%), kích thước hạt 0,001 mm đến < 0,05 mm (chiếm 33,8%), trong khi kích thước hạt < 0,001 mm (chiếm 9,13%). Các hạt bùn đỏ với thành phần khoáng vật là oxit, hydroxit Fe và khoáng vật sét; với kích thước hạt keo trong môi trường kiềm sẽ tạo ra các màng nước bao quanh dẫn đến rất khó lắng [4]. Do vậy, các hồ chứa bùn đỏ cần phải mát hàng trăm năm mới có thể

đóng rắn hoàn toàn, tạo ra nguy cơ ô nhiễm và rủi ro môi trường đối với con người và sinh vật. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng của bùn đỏ nhỏ, khoảng 10 m²/g, và có đến 90% hạt có kích thước dưới 75 µm do đó gây trở ngại lớn cho việc tái sử dụng bùn đỏ [50].

Các nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng thành phần hóa học (bảng 1.1) và thành phần khoáng (bảng 1.2) của bùn đỏ phụ thuộc vào thành phần quặng Bauxite ban đầu do đó bùn đỏ từ các nhà máy sản xuất nhôm trên thế giới cũng khác nhau. Từ bảng 1.1, có thể thấy hàm lượng Fe₂O₃ trong bùn đỏ ở Malaysia (49,87%) cao hơn của bùn đỏ ở Việt Nam (46,41%) và các nước khác, trong khi đó, hàm lượng Al₂O₃ trong bùn đỏ của Ghana (51,07%) vẫn còn rất cao, gấp khoảng 3 lần của Việt Nam (16,91%) chứng tỏ quá trình sản xuất nhôm từ quặng Bauxite của Ghana chưa hiệu quả, còn dư thừa nhiều Al₂O₃ trong bùn đỏ.

Bảng 1.1. Thành phần hóa học của bùn đỏ (%) tại các địa điểm khác nhau

Thành phần	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	MgO	TLTK
Trung Quốc	13,0	7,02	18,10	42,21	2,38	2,1	0,30	-	[157]
Đức	42,34	16,26	6,97	11,64	3,83	4,27	-	-	[14]
Braxin	27,4	22,8	19,2	2,2	7,9	3,0	0,8	0,4	[17]
Malysia	49,87	31,39	15,03	0,15	-	1,57	0,54	-	[129]
Iran	28,41	17,25	19,29	21,35	1,79	7,36	-	1,75	[62]
Russia	19,5	42,0	11,5	1,08	0,22	-	-	0,18	[18]
Indonesia	44,66	28,87	20,21	0,28	-	3,03	0,37	-	[127]
Ghana	7,15	51,07	2,15	1,07	2,84	1,77	0,04	0,22	[61]
Việt Nam*	46,41	16,91	6,62	4,48	5,06	5,48	-	-	[90]

Theo nghiên cứu của một số tác giả, bùn đỏ của Việt Nam chứa tất cả các thành phần khoáng (hematite, goethite, gibbsite, quartz và calcite), trong đó hematite (Fe₂O₃) và gibbsite (Al(OH)₃) là những thành phần chính, tuy nhiên, chưa

có nghiên cứu nào đưa số liệu cụ thể về hàm lượng của các khoáng này. Bảng 1.2 cho thấy bùn đỏ của Trung Quốc, Đức, Iran và Indonesia đều chứa Hematite với hàm lượng cao, trong khi đó thành phần khoáng nổi bật trong bùn đỏ tại Nga là Gibbsite và tại Malaysia là Calcite.

Bảng 1.2. Thành phần khoáng của bùn đỏ tại các địa điểm khác nhau

Thành phần	Hematite	Goethite	Gibbsite	Quarzt	Calcite	Others	TLTK
Trung Quốc	20	-	-	10	-	70	[143]
Đức	5,3	6,3	-	0,1	-	-	[14]
Malaysia	8,3	10,1	5,5	-	40,6		[74]
Iran	22,0	-	-	-	-	-	[63]
Russia	4,89	-	54,95	5,1	-	-	[18]
Indonesian	20,4	15,3	14,1	13,5	12,85	-	[47]

Từ nhiều các nghiên cứu khác nhau, thành phần khoáng trong bùn đỏ được tổng hợp trong bảng 1.3. Có thể thấy, có rất nhiều loại khoáng vật tồn tại trong bùn đỏ, tuy nhiên các nghiên cứu tập trung vào thu hồi kim loại hay tận dụng làm vật liệu từ các thành phần khoáng phổ biến như hematite, goethite, gibbsite, quartz, calcite....

Bảng 1.3. Các dạng tồn tại của các khoáng vật trong bùn đỏ

Nguyên tố	Dạng tồn tại của khoáng vật	Công thức hóa học	TLTK
Fe	Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	[31]
	Goethite	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	[31]
	Magnetite	Fe_3O_4	[7]
	Illmenite	FeO.TiO_2	[7]
	Ferryhydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3.0,5\text{H}_2\text{O}$	[7]
Al	Gibbsite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$	[31]
	Boehmite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$	[49]
	Diaspore	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$	[7, 104]

	Low Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	[49]
	Microline	KAlSi_3O_8	[49]
	Calcium alumina silicate	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	[49]
Ti	Anatase	TiO_2	[7]
	Rutile	TiO_2	[49, 104]
	Perovskite	CaTiO_3	[49]
	Illmenite	$\text{FeO}.\text{TiO}_2$	[7]
Si	Quartz	SiO_2	[49]
	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	[49]
	Sillimanite	Al_2SiO_5	[7]
	Halloysite	$\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$	[7]
	Sodalite	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$	[49, 104]
	Cancrinite	$\text{Na}_6\text{Ca}_2((\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}).2\text{H}_2\text{O}$	[7, 104]
Đất hiếm	Monazite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{Y})\text{PO}_4$	[7]
	Xenotime	YPO_4	[7]
	Synchysite-(Ce)	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	[7]

1.2. Các biện pháp tận dụng bùn đỏ

Trong những năm gần đây, bùn đỏ thường được tái sử dụng cho các mục đích sau: (i) Ứng dụng trong ngành xây dựng (làm gạch, khối ổn định, cốt liệu nhẹ, sản phẩm xốp có tỉ trọng thấp, xi măng, xi măng đặc biệt, phụ gia cho xi măng, vữa, bê tông xây dựng, vật liệu sửa đường, vữa hè, bột màu sơn); (ii) Ứng dụng trong ngành công nghiệp (làm xốp giấy, chất gia cường cho polymer, sản phẩm gốm sứ/sản phẩm chịu lửa, nguyên liệu thô trong sản xuất sắt thép, chất hỗ trợ thiêu kết (chất kết dính) cho quặng sắt, chất trợ dung trong luyện thép, nguyên liệu để thu hồi kim loại và đất hiếm, chất keo tụ nhôm – sắt); (iii) Ứng dụng trong ngành nông nghiệp (làm phân bón vi lượng, làm chất trung hòa thuốc trừ sâu); (iv) Ứng dụng trong xử lý môi trường (làm chất hấp phụ chất ô nhiễm, làm chất xúc tác phân hủy chất ô

niêm) [132]. Trong bùn đỏ, mặc dù có hơn 300 loại khoáng vật chứa sắt nhưng chỉ có magnetite (Fe_3O_4), hematite (Fe_2O_3), goethite (FeOOH), siderite (FeCO_3) hay pyrite (FeS_2) [87] là những thành phần được thu hồi nhiều do ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

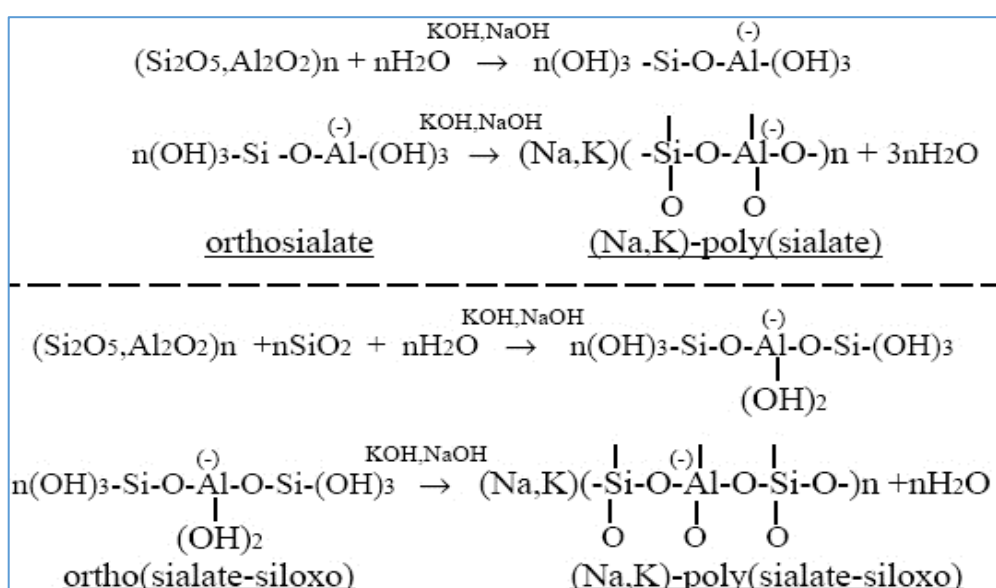
1.2.1. Ứng dụng trong ngành xây dựng

Bùn đỏ có hoạt tính thủy lực vượt trội do có chứa một lượng lớn silica, canxi oxit và aluminosilicate... Vì vậy, các nhà nghiên cứu đã thực hiện nhiều nghiên cứu sử dụng bùn đỏ trong ngành xây dựng (làm gạch, khối ổn định, cốt liệu nhẹ, sản phẩm xốp có tỉ trọng thấp, xi măng, xi măng đặc biệt, phụ gia cho xi măng, vữa, bê tông xây dựng, vật liệu sửa đường, vỉa hè, bột màu sơn).

1.2.1.1. Ứng dụng làm vật liệu xây dựng

Đất nền thông thường được sử dụng san lấp mặt đường thường bị trương nở và co lại khi tiếp xúc với nước. Để khắc phục vấn đề này, đá nghiền mảnh hoặc chất ổn định đất được trộn cùng đất tuy nhiên chi phí cao. Bùn đỏ cho thấy tiềm năng thay thế đất nền thông thường để làm vật liệu san lấp mặt đường. Sridevi và cộng sự đã sử dụng hỗn hợp bùn đỏ, tro bay và vôi làm chất ổn định và khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như tỷ lệ hỗn hợp và thời gian đóng rắn đến các đặc tính ổn định [139]. Kết quả cho thấy rằng sản phẩm hydrate hóa hình thành theo thời gian và tăng độ bền của vật liệu. Ngoài làm vật liệu san lấp nền đường, bùn đỏ còn được sử dụng làm vật liệu nền đường. Các thông số như trọng lượng riêng, tỷ trọng khô tối đa, giới hạn chịu nước và các tính chất khác đã được kiểm tra theo hệ thống để xem các thông số đó có đáp ứng được yêu cầu của chính phủ về vật liệu nền đường. Liu và cộng sự đã tiến hành các nghiên cứu ứng dụng bùn đỏ trong xây dựng lớp nền [84]. Bùn đỏ được trộn với xi măng và tỉ lệ trộn tối ưu cho thấy vật liệu thu được đáp ứng được các tiêu chuẩn của Trung Quốc và Ấn Độ về vật liệu nền đường. Pan và cộng sự đã trộn bùn đỏ và xi măng Portland. Quá trình hydrat hóa đóng rắn của các mẫu được dừng lại bằng cách thấm ướt với cồn. Kết quả so sánh với xi măng thương mại cho thấy, xi măng đã đóng rắn có độ bền cao hơn, chịu được hóa chất, chịu được lạnh, có cấu trúc vi mô tích hợp và nhỏ gọn hơn [114].

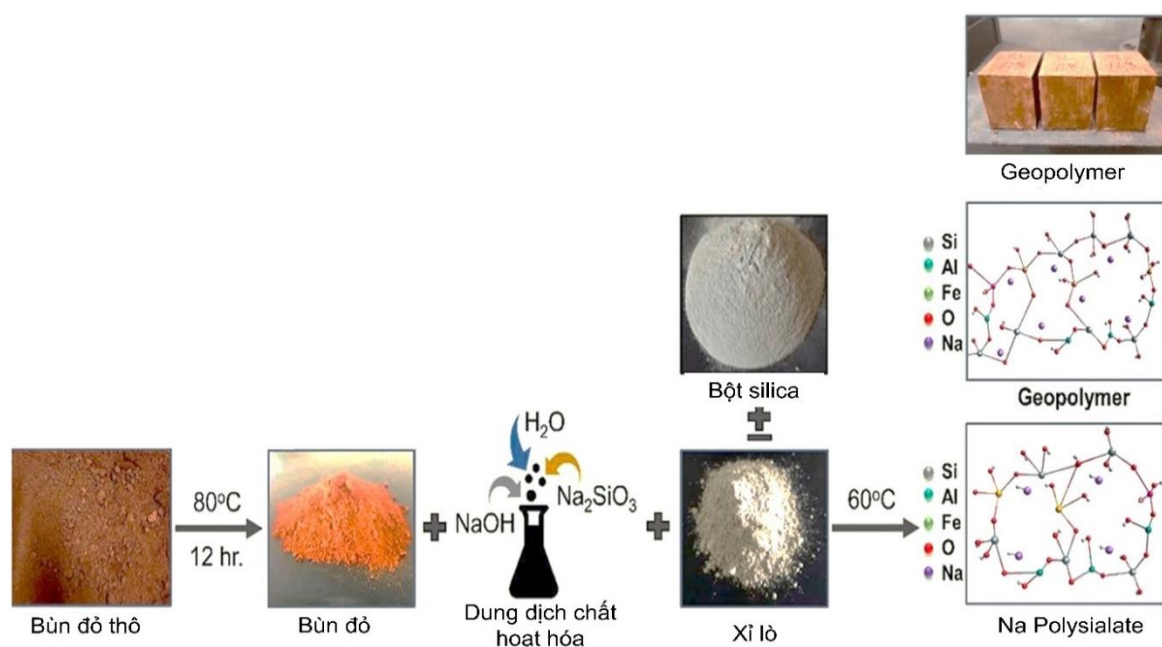
Bùn đỏ cũng được sử dụng làm nguyên liệu để tổng hợp xi măng geopolimer, một loại polymer vô cơ có công thức mạch chính là -Si-O-Al-O- hoặc -Si-O-Al-O-Si-O- được tổng hợp từ các aluminosilicate bằng phản ứng thủy nhiệt trong môi trường kiềm mạnh và ở nhiệt độ < 100 °C. Xi măng geopolimer là một loại vật liệu bền hóa học, độ co rút thấp, độ bền nén cao, chịu nhiệt tốt, chống ăn mòn [122] nên được sử dụng trong gạch xây dựng, chế tạo bê tông độ bền cao, chế tạo các tấm cách nhiệt, composite chịu lửa... Cơ chế của quá trình tổng hợp vật liệu được đưa ra trong sơ đồ (Hình 1.3) sau:



Hình 1.3. Sơ đồ tổng hợp geopolimer từ bùn đỏ [122]

Tác giả Phạm Tuấn Nhi (2015) đã nghiên cứu kết hợp bùn đỏ, tro bay, dung dịch hoạt tính kiềm với tỷ lệ 3:3:1 để chế tạo bê tông. Kết quả cho thấy vật liệu thu được có cường độ kháng nén (256 kg/cm²) cao, cường độ kháng uốn (40 kg/cm²) thấp, độ hút nước (8%) nhỏ đạt tiêu chuẩn TCVN 6477-2011 cho gạch bê tông [9]. U. Zakira và cộng sự (2023) đã sử dụng bùn đỏ và xỉ lò để chế tạo geopolimer có độ bền cao (Hình 1.4). Dung dịch NaOH và Na₂SiO₃ được sử dụng như tác nhân hoạt hóa bùn đỏ và xỉ lò để thu được geopolimer. 10% khối lượng silica được thêm vào như chất phụ gia cho quá trình geopolimer hóa, độ bền nén của geopolimer tổng hợp đạt giá trị cao (68,9 MPa). Nếu 50% khối lượng bùn đỏ được thêm vào, cường độ nén của vật liệu đạt 66 MPa. Điều này chứng tỏ silica là một phụ gia giúp

nâng cao đáng kể độ bền của vật liệu geopolymer có chứa hàm lượng bùn đỏ cao [167]. Như vậy, việc sử dụng kết hợp bùn đỏ và các nguyên liệu khác để chế tạo geopolymer có ý nghĩa cao về mặt môi trường, kinh tế cũng như xã hội. Tuy nhiên, các nghiên cứu này mới là những nghiên cứu ban đầu do đó cần có những nghiên cứu sâu hơn về đặc tính của của geopolymer và những yếu tố tác động đến môi trường trong quá trình sản xuất và sử dụng.



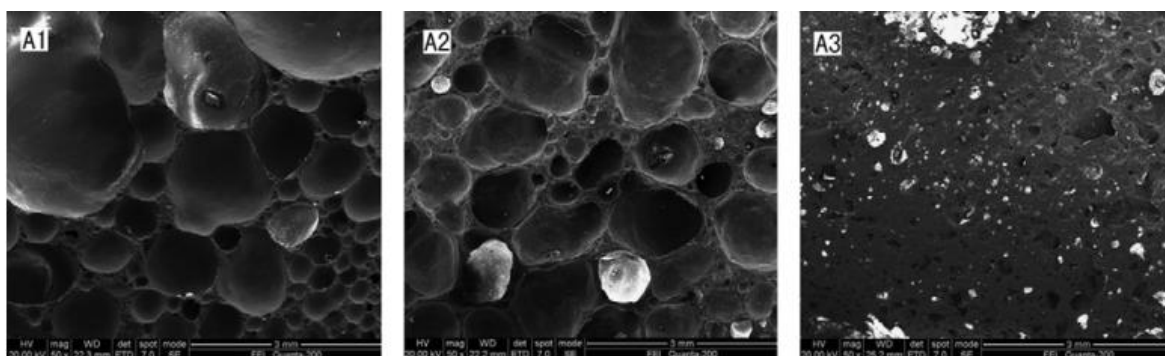
Hình 1.4. Sơ đồ chế tạo geopolymer độ bền cao từ bùn đỏ và xỉ lò [167]

Gần đây, nhiều các nghiên cứu sử dụng bùn đỏ thay thế một phần xi măng trong sản xuất vữa xây dựng. Tác giả Lưu Đức Hải và cộng sự (2020) đã nghiên cứu giải pháp tận dụng bùn đỏ làm gạch gốm xây dựng bằng cách trộn 80% bùn đỏ với 20% phụ gia đất sét (nguồn cung cấp Al và Si) và cát xây dựng (cung cấp Si trước khi nung bằng lò tuynel ở nhiệt độ 900-950 °C để tạo thành các tinh thể khoáng silicat chứa Na và Ca (Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), do đó các ion kim loại kiềm có thể được cố định trong các tinh thể mới hình thành). Các viên gạch gốm từ bùn đỏ có hình dạng, màu sắc như gạch đất sét nung, tuy nhiên tính chất cơ học (độ bền nén 1,7 MPa theo TCVN 6355-2:2009, cường độ uốn 2,8 MPa theo TCVN6355-3:2009) [4] và tuổi thọ [78] cao hơn gạch đất sét nung. Bằng cách này, kiểm soát được

bùn đỏ cũng như các kim loại bị cố định trong gạch do đó giảm sự nguy hại cho môi trường, đồng thời giảm diện tích đất để xây dựng hồ chứa bùn đỏ.

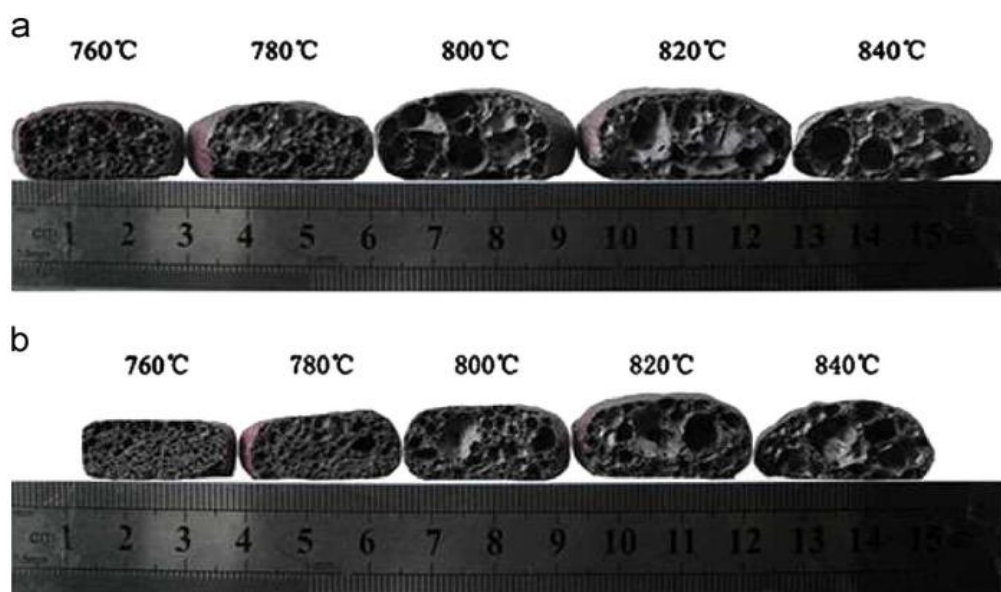
1.2.1.2. Ứng dụng làm sản phẩm xốp

Bùn đỏ còn được X.J. Chen và cộng sự (2012) trộn với tro bay thu thập từ nhà máy nhiệt điện, sử dụng natri borate làm chất trợ chảy và natri silicate làm chất tạo xốp. Kết quả khảo sát chỉ ra rằng có thể thu được vật liệu có cấu trúc vi mô đồng nhất với các lỗ xốp lớn (Hình 1.5) nếu sử dụng 40-50% bùn đỏ, 26,25-40% tro bay, 15-20% natri borate, và 5% natri silicate với nhiệt độ thiêu kết thấp (900 °C, 2 giờ). Vật liệu xốp thu được có độ bền nén, độ bền uốn, tỉ khối và độ hấp thụ nước lần lượt là 64,14–74,15%; 4,04–10,63 MPa; 2,31–8,52 MPa; 0,51–0,64 g/cm³ và 2,31–6,02% [40]. Như vậy, phương pháp này giúp tận dụng được 80% bùn đỏ và tro bay, giúp giải quyết được vấn đề môi trường của những chất thải này. Hơn nữa, gốm xốp cho thấy khả năng cách nhiệt và cách âm tốt, do tỉ lệ xốp cao, do đó là vật liệu giúp tiết kiệm năng lượng.



Hình 1.5. Ảnh SEM của mẫu A1 (40 wt% bùn đỏ, 40 wt% tro bay), A2 (50 wt% bùn đỏ, 30 wt% tro bay) và A3 (60 wt% bùn đỏ, 20 wt% tro bay) [40].

Y.X Guo và cộng sự (2014) [67] đã chế tạo gốm xốp thủy tinh từ bùn đỏ và tro bay có sử dụng CaCO₃ làm chất tạo bọt (Hình 1.6). Mục đích là nghiên cứu ảnh hưởng của bùn đỏ đến thành phần khoáng vật, cấu trúc và tính chất của gốm xốp. Kết quả thí nghiệm cho thấy có thể thu được gốm xốp có tỷ khối tương đối thấp (0,33–0,41 g/cm³) bằng cách sử dụng nhiệt độ thiêu kết thấp (760–840 °C) với tỷ lệ bùn đỏ/tro bay không vượt quá 40:60. Giảm nhiệt độ thiêu kết và thời gian giữ giúp hạn chế sự kết tụ và cải thiện đáng kể cường độ nén của bột (0,33–2,74 MPa).



Hình 1.6. Cấu trúc của gốm xốp chứa 40% bùn đỏ + 60% tro bay (a) và 60% bùn đỏ + 40% tro bay (b) [67]

Nhìn chung, đây chắc chắn sẽ là một phương pháp tái chế bùn đỏ rất hứa hẹn nếu thực sự được sử dụng trong ngành xây dựng do mức tiêu thụ lớn. Ngoài ra, sự kết hợp của bùn đỏ và các chất thải rắn khác cũng cải thiện tính chất vật liệu, mang lại hiệu quả kinh tế và có lợi cho môi trường. Tuy nhiên, các tiêu chuẩn đối với bùn đỏ được sử dụng làm vật liệu xây dựng ở các quốc gia là khác nhau, vì vậy lượng bùn đỏ được thêm vào cần phải được xác định theo tình hình thực tế. Nhưng cần lưu ý rằng, chất kiềm trong bùn đỏ sẽ làm tăng “độ mặn” nếu được sử dụng trực tiếp trong vật liệu xây dựng. Quá trình cố định kiềm trong bùn đỏ đòi hỏi phải nghiên cứu chuyên sâu và có hệ thống. Ngoài ra, ảnh hưởng của kim loại nặng trong bùn đỏ đến an toàn cá nhân về lâu dài cần được nghiên cứu cẩn thận và kỹ lưỡng trước khi sử dụng trong vật liệu xây dựng [124]. Phương pháp này cũng gây ra sự lãng phí một nguồn lớn kim loại (Fe, Al, Si, Ti, Ca,...) có trong bùn đỏ, đồng thời các nguyên tố nguy hại đến môi trường như các nguyên tố phóng xạ. Do đó cần tìm một giải pháp tận dụng được tất cả nguồn tài nguyên có trong bùn đỏ.

1.2.2. Ứng dụng làm bột màu

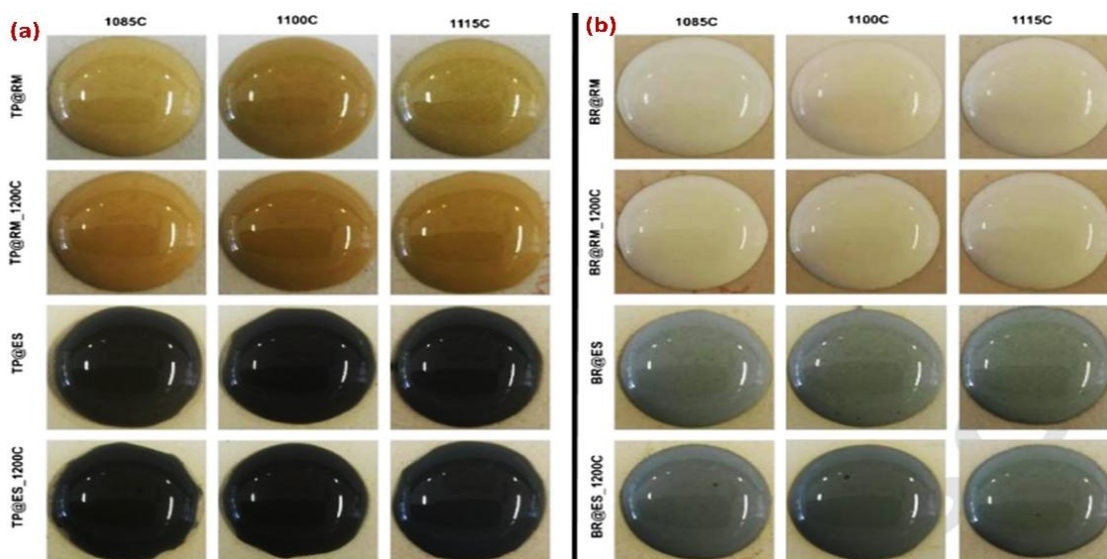
Do bùn đỏ có chứa oxit sắt nên có màu đỏ đặc trưng. Vì vậy, bùn đỏ cũng có thể được tận dụng làm bột màu.

J. Carneiro và cộng sự (2018) đã sử dụng bùn đỏ làm nguyên liệu đầu để sản xuất chất tạo màu cho men gốm [33] (Hình 1.7). Bùn đỏ được nung ở nhiệt độ cao (khoảng ≥ 1100 °C) để đánh giá sự thay đổi của các thành phần khoáng. Các mẫu bột sau đó được thêm vào men gốm (trong suốt, đục và mờ) và được đánh giá độ ổn định của màu sắc. Kết quả cho thấy, bùn đỏ nung có độ màu thấp hơn so với hematite thương mại nhưng độ ổn định màu tốt hơn trên men. Do đó, bùn đỏ nung ở 1300 °C được chọn làm chất tạo màu thay thế cho hematite thương mại. Nhưng các nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của các thành phần kim loại, nguyên tố phóng xạ và các thành phần khác đến sức khỏe con người cũng như môi trường cần được tiếp tục thực hiện.



Hình 1.7. Sơ đồ quá trình chuyển hóa bùn đỏ thành chất tạo màu trong men [33]

Nhóm tác giả này cũng nghiên cứu sử dụng bùn đỏ (RM) và bùn mạ điện Cr/Ni (ES) để chế tạo các chất tạo màu cho men gốm thương mại: trong suốt, trắng muốt và mờ (Hình 1.8) [33]. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự ổn định/phát triển màu cũng được phân tích, đánh giá. Kết quả cho thấy, RM và ES nung cho ra màu men đỏ/nâu hoặc xám/xanh lá. Quá trình nung làm tăng độ bền màu. Bột ES (cả nung và không nung) khi thêm vào men gốm trong suốt, trắng muốt và mờ, và bột RM (nung và không nung) khi thêm men gốm trong suốt và trắng muốt ở nhiệt độ 1100 ± 15 °C đều khá ổn định về màu sắc.



Hình 1.8. Men gốm: (a) màu trong suốt; màu trắng sáng có chứa 3% bùn đỏ không nung, nung ở 1200 °C, bùn mạ không nung và bùn mạ nung ở 1200 °C [33]

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 , SiO_2 , và có kích thước hạt nhỏ (đường kính hạt 0,075–0,005 mm chiếm khoảng 90%) nhưng diện tích bề mặt riêng lớn ($40 - 70 \text{ m}^2/\text{g}$) và khả năng phản ứng hóa học cao nên bùn đỏ 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 (ion kim loại, ion phi kim, các hợp chất phenolic và thuốc nhuộm) và tinh chế khí thải (sulfite, carbide, carbonic, nitrogen dioxide).

Hơn nữa, độ kiềm tương đối mạnh của bùn đỏ có thể làm giảm tính linh động của các ion kim loại nặng, rất thích hợp cho quá trình hấp phụ để loại bỏ chất độc và có hại các ion trong nước thải, đất (như Pb^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} , và F^-), và các khí ăn mòn trong chất thải (như SO_2 và NO_2). 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.

Bằng cách biến đổi bùn đỏ thành chất hấp thụ và các sản phẩm hữu ích khác, tác hại của bùn đỏ đối với môi trường có thể được giảm thiểu một cách hiệu quả.

1.2.3.1. Ứng dụng làm vật liệu xử lý nước

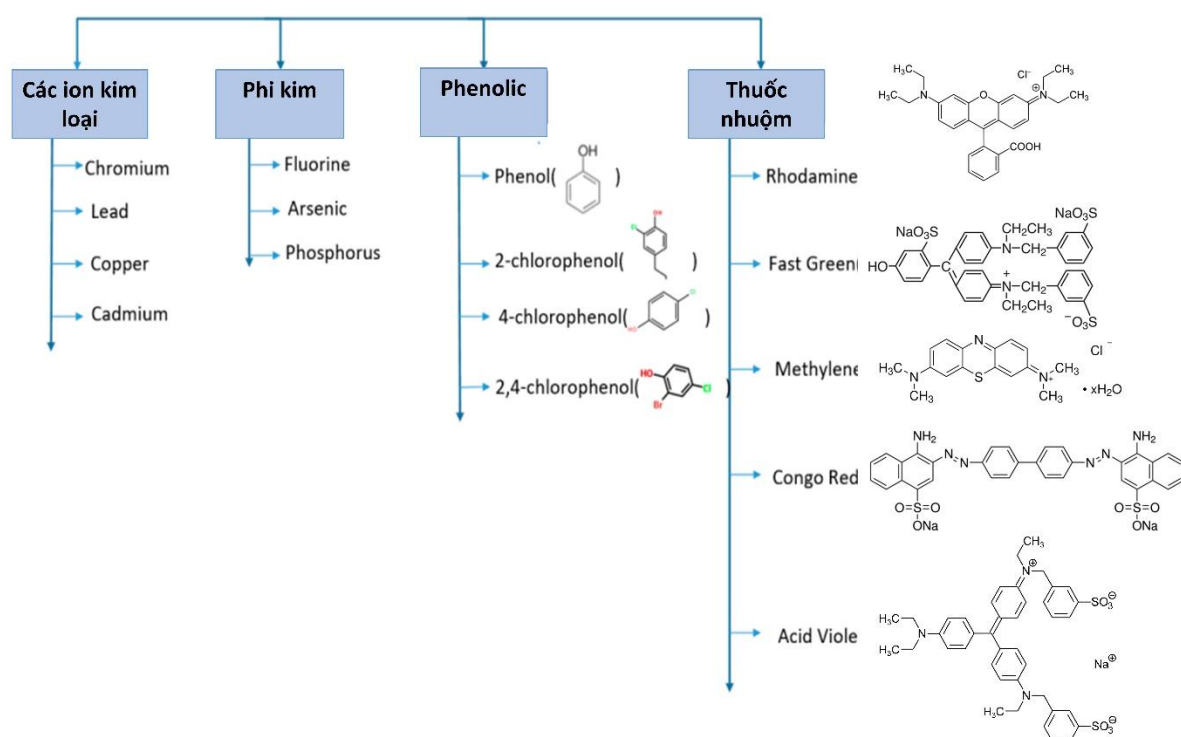
Các chất ô nhiễm thường được tìm thấy trong nước thải từ hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, y dược là các ion kim loại và phi kim, phenol, thuốc kháng sinh và các loại thuốc nhuộm. Các thành phần này thường khó phân hủy, thời gian phân hủy kéo dài nên có khả năng thâm nhập vào hệ thống nước mặt, nước ngầm, đất từ đó thâm nhập vào hệ động thực vật thủy sinh cũng như các loại rau quả, ngũ cốc dẫn đến ảnh hưởng đến sức khỏe của con người. Để xử lý các thành phần này, phương pháp hấp phụ, quang xúc tác, siêu âm, điện hóa,... được ứng dụng nhiều do hiệu quả xử lý tương đối cao, vật liệu rẻ tiền, có thể tận dụng các phế phẩm từ ngành công, nông nghiệp làm vật liệu xử lý. Trong đó, bùn đỏ thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong những năm gần đây do giá thành thấp, có khả năng hấp phụ mạnh nhiều thành phần ô nhiễm trong nước thải như kim loại nặng (chromium, arsenic,...), phi kim (chlorine, phosphorous, ammonia), các chất hữu cơ (phenolic, thuốc nhuộm (rhodamine, fast green, methylene blue, axit violet), kháng sinh, thuốc bảo vệ thực vật, phenol...) (Hình 1.9). Do đó, bùn đỏ thích hợp sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp từ đó cung cấp những giải pháp đáng kể cho kiểm soát ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, do pH của bùn đỏ cao, bùn đỏ chứa nhiều các oxit kim loại nên trước khi xử lý nước, bùn đỏ được hoạt hóa bằng axit, nhiệt và tổ hợp với các thành phần khác để ngăn chặn ô nhiễm thứ cấp cho môi trường, đồng thời tăng khả năng hấp phụ.

a. Xử lý kim loại nặng trong nước

Hình 1.9 cho thấy bùn đỏ có thể sử dụng như là chất hấp phụ để loại bỏ các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Có thể thấy, bùn đỏ có khả năng hấp phụ nhiều loại kim loại trong nước như chromium, lead, copper, cadmium, arsenic...

Việc sử dụng bùn đỏ để loại bỏ arsenic khỏi nước đã được nhiều nhà nghiên cứu thực hiện. Altundogobv và cộng sự (2011) đã sử dụng bùn đỏ để loại bỏ As(III) và As(V) ra khỏi nước. Quá trình hấp phụ As(III) và As(V) lần lượt đạt cân bằng sau 45 và 90 phút, ở 25°C, nồng độ đầu 133,5 $\mu\text{mol/L}$ (10 mg/L) và liều lượng bùn đỏ 20 g/L. Đối với As(III) và As(V), quá trình hấp phụ thuận lợi diễn ra tại pH

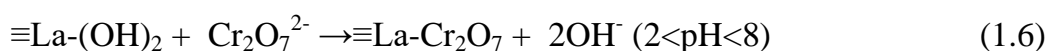
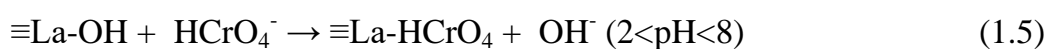
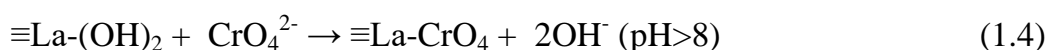
9,5 và 3,2. Dung lượng hấp phụ As(III) và As(V) cực đại bằng bùn đỏ ở 25°C, được tính theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir, là 8,86 và 6,86 $\mu\text{mol/g}$ [35, 135]. Dựa trên các nghiên cứu về nhiệt động lực học, tác giả chỉ ra rằng quá trình hấp phụ As(III) là quá trình tỏa nhiệt trong khi hấp phụ As(V) là quá trình thu nhiệt chứng tỏ bản chất quá trình hấp phụ As(III) là hấp phụ vật lý và của As(V) là hấp phụ hóa học. Có thể thấy, khả năng hấp phụ As cũng như các kim loại khác trong nước bằng bùn đỏ vẫn thấp do đó ngoài biến tính bằng nhiệt hoặc axit, cần biến tính bùn đỏ bằng các tác nhân khác.



Hình 1.9. Chất hấp phụ bùn đỏ cho hấp phụ các chất ô nhiễm từ nước thải [35]

Y.-W. Cui và cộng sự (2016) đã biến tính bùn đỏ bằng lanthanum (La-RM) [46]. Kết quả cho thấy động học quá trình hấp phụ của bùn đỏ biến tính bằng lanthanum tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, với tốc độ hấp phụ nhanh. Sự hấp phụ Cr(VI) tỉ lệ thuận với liều lượng chất hấp phụ, pH, nhiệt độ và nồng độ Cr(VI) ban đầu và tỉ lệ nghịch với sự đồng tồn tại của các anion. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) cực đại là 17,35 mg/g. Quá trình hấp phụ Cr(VI) tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir chứng tỏ quá trình hấp phụ đơn lớp trên La-RM. Các thông số động học cho thấy quá trình hấp phụ là quá trình thu nhiệt và xảy ra tự phát. Quá

trình hấp phụ của Cr(VI) trên La-RM xảy ra do sự hình thành liên kết LaOCl trên bề mặt bùn đỏ, liên kết này tiếp tục phản ứng với Cr(VI) trong nước thải theo các phương trình 1.3-1.6. Như vậy, nghiên cứu này đã đề xuất một phương pháp biến chất thải ngành công nghiệp và một nguyên tố rẻ tiền trong các mỏ đất hiếm thành vật liệu có giá trị trong xử lý nước thải. Hơn nữa, phương pháp cũng giúp nâng cao giá trị ứng dụng của lathanum. Bên cạnh đó, chất hấp phụ mới này có thể được sử dụng như là một chất hấp phụ tiềm năng trong xử lý nước thải có chứa Cr(VI) do hiệu quả về chi phí và khả năng hấp phụ cao. Để tránh ô nhiễm môi trường, việc xử lý chất thải thứ cấp (La-RM-Cr) hoặc tái chế Cr(VI) từ La-RM-Cr nên được thực hiện như một quá trình cần thiết cho xử lý nước thải thực. Nghiên cứu trong tương lai sẽ tập trung vào tái tạo vật liệu và tái chế Cr(VI) để mở rộng ứng dụng kỹ thuật.



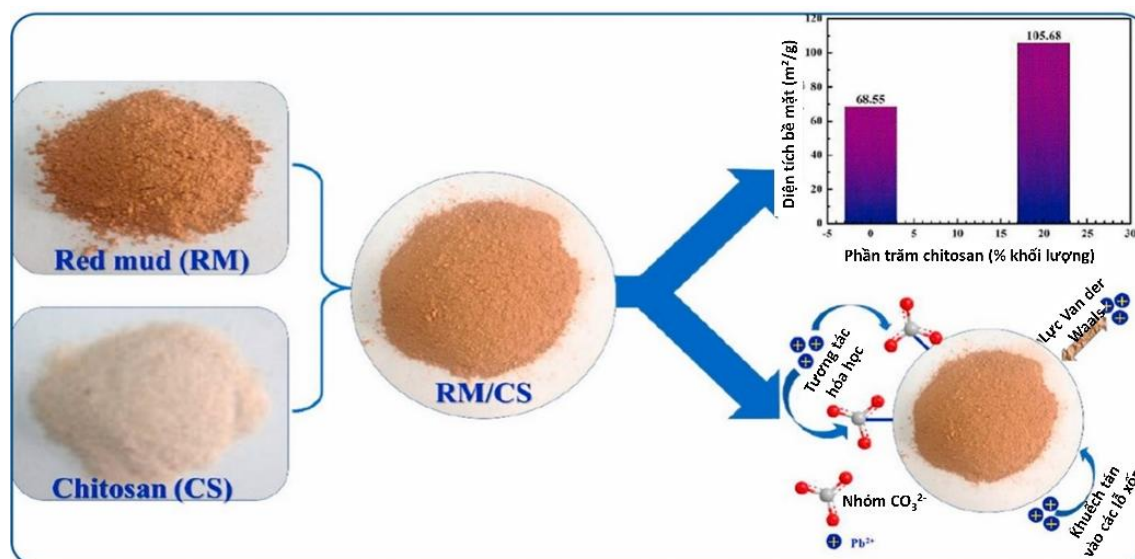
Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu từ bùn đỏ biến tính với Lathanum chưa cao nên cần có thêm những nghiên cứu biến tính bùn đỏ khác.

Năm 2018, TTY Nguyen và cộng sự đã kết hợp bùn đỏ và tro trấu (ZRM) ứng dụng hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch ở 25 °C với nồng độ đầu là 20 ppm. Kết quả cho thấy kích thước của các hạt nano được hình thành trong khoảng 30-50 nm, diện tích bề mặt riêng của vật liệu là 70,76 m²/g. Các điều kiện của quá trình hấp phụ (pH ban đầu của dung dịch, tốc độ khuấy và hàm lượng vật liệu) có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả hấp phụ Cr(VI) trên bề mặt vật liệu. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu ZRM được xác định là pH=2, tốc độ khuấy 300 vòng/phút và liều lượng vật liệu là 10 g/L. Với các điều kiện này, khả năng hấp phụ cực đại của Cr(VI) trong dung dịch ZRM là 23,32 mg/g [109]. Như vậy, ưu điểm của quá trình là không chỉ là tận dụng phế phụ phẩm nông nghiệp mà còn tái sử dụng xút còn lại trong bùn đỏ mà không trung hòa nó bằng axit. Mặc dù dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu đã cải tiến so với một số nghiên cứu trước đó nhưng vẫn chưa cao nên cần có những nghiên cứu cải tiến tiếp theo.

TT Luu và cộng sự (2022) đã biến tính bùn đỏ bằng chitosan (RM/CS) dùng để hấp phụ Pb(II) ra khỏi nước. Từ hình 1.10, có thể thấy, diện tích bề mặt vật liệu tăng đáng kể (từ 68,55 m²/g lên 105,68 m²/g) khi thành phần của chitosan tăng từ 0% lên 20% [91]. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ Pb(II) bằng vật liệu RM/CS trong dung dịch nước. Kết quả khảo sát các yếu tố khác nhau ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ Pb(II) trên vật liệu này, chẳng hạn như pH và thời gian tiếp xúc cho thấy, hiệu suất hấp phụ Pb(II) tăng khi pH và thời gian tiếp xúc tăng và đạt giá trị cao nhất tại pH 5,5; thời gian tiếp xúc 180 phút. Các mô hình biểu kiến bậc nhất, biểu kiến bậc hai và mô hình khuếch tán trong được sử dụng để khảo sát dữ liệu thực nghiệm nhằm đưa ra mô hình động học phù hợp nhất cho quá trình hấp phụ Pb(II). Việc loại bỏ Pb(II) tuân theo mô hình khuếch tán trong. Ngoài ra, giá trị C khác 0 thu được từ mô hình này cho thấy việc loại bỏ được kiểm soát bởi nhiều cơ chế khác nhau như tương tác hóa học, lực Val der Waals hay phân tán vào các lỗ xốp, trong đó, tương tác của nhóm Pb(II) và carbonate trên bề mặt vật liệu đóng vai trò chính khi đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ. Cuối cùng, dung lượng hấp phụ tối đa được tìm thấy là khoảng 209 mg/g. Giá trị thu được này cao hơn giá trị thu được của một số vật liệu khác. Do đó, RM/CS có thể là vật liệu tiềm năng để loại bỏ Pb(II) khỏi dung dịch nước.

W. Ahmed và cộng sự (2023) đã tổng hợp vật liệu từ bùn đỏ/than sinh học (RM/BC) từ rơm rạ ứng dụng loại bỏ Pb(II) ra khỏi nước. Khảo sát các tính chất của vật liệu cho thấy RM/BC có diện tích bề mặt riêng cao hơn ($S_{\text{BET}} = 75,37$ m²/g) so với than sinh học thô ($S_{\text{BET}} = 35,38$ m²/g). Dung lượng hấp phụ Pb(II) của RM/BC là 426,84 mg/g ở pH 5,0, cao hơn của BC (287,67 mg/g) và quá trình hấp phụ Pb(II) bằng BC và RM/BC phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc hai ($R^2 = 0,93$ và $R^2 = 0,98$), cũng như mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,97$ và $R^2 = 0,98$). Việc loại bỏ Pb(II) bị cản trở do cường độ ngày càng tăng của các cation cùng tồn tại (Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}). Khi tăng nhiệt độ (298 K, 308 K, 318 K) hiệu suất loại bỏ Pb(II) bằng RM/BC tăng. Nghiên cứu nhiệt động lực học cho thấy quá trình hấp phụ Pb(II) lên BC và RM/BC là tự phát và chủ yếu bị chi

phôi bởi quá trình hấp phụ hóa học và sự tạo phức bề mặt [13]. Nghiên cứu tái sinh cho thấy khả năng tái sử dụng cao (>90%) và độ ổn định tốt được của RM/BC sau năm chu kỳ liên tiếp. Kết quả này là do các đặc tính kết hợp đặc biệt của bùn đỏ và than sinh học, do đó việc sử dụng vật liệu RM/BC để loại bỏ Pb khỏi nước thải là một phương pháp tiếp cận xanh và bền vững với môi trường, phù hợp với khái niệm “dùng chất thải xử lý chất thải”.



Hình 1.10. Sơ đồ biến tính bùn đỏ bằng chitosan (RM/CS) và ảnh hưởng của tỉ lệ chitosan đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu [91]

b. Xử lý chất hữu cơ trong nước

Ngoài kim loại nặng, trong nước thường chứa các thành phần khác như các chất hữu cơ (thuốc kháng sinh, thuốc nhuộm, hóa chất bảo vệ thực vật, phenol...). Các nghiên cứu tận dụng bùn đỏ làm chất xử lý các chất hữu cơ này đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu.

S. Aydın (2019) và cộng sự đã tổ hợp vật liệu nano có khả năng phân tách từ tính từ sắt từ Fe_3O_4 và bùn đỏ (Fe_3O_4 -RM-NPs) ứng dụng để loại bỏ kháng sinh khỏi nước thải [21]. Nhược điểm của bùn đỏ và Fe_3O_4 là khó tách khỏi môi trường nước, kết tụ và rửa trôi sắt đã được khắc phục bằng cách kết hợp hai vật liệu này. Sau khi khảo sát khả năng hấp phụ của Fe_3O_4 -RM-NP từ tính đối với tất cả các hợp chất kháng sinh được nghiên cứu, kháng sinh Ciprofloxacin (CIP) được chọn để

thực hiện các nghiên cứu sâu hơn. Các thí nghiệm hàng loạt đã được thực hiện nhằm xác định ảnh hưởng của hàm lượng bùn đỏ trong vật liệu tổ hợp Fe₃O₄-RM-NP, pH, thời gian phản ứng và nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ. Hình thái bề mặt, tính chất từ, cấu trúc tinh thể, sự ổn định nhiệt độ và diện tích bề mặt Brunauer-Emmet-Teller của Fe₃O₄-RM-NP tổng hợp đã được xác định. Độ từ hóa bão hòa của Fe₃O₄-RM-NP được xác định là 12,2 emu/g, thích hợp để tách chất hấp phụ từ nước bằng cách sử dụng một nam châm thông thường. Hiệu quả loại bỏ CIP khỏi môi trường nước là cao nhất (72%) tại điều kiện tối ưu: 1,5 g bùn đỏ để tổng hợp Fe₃O₄-RM-NP, pH 6, thời gian phản ứng 60 phút, liều lượng 3 g/L Fe₃O₄-RM-NP ở 25°C. Quá trình hấp phụ phù hợp nhất với mô hình động học biểu kiến bậc hai, trong khi quá trình cân bằng hấp phụ được mô tả tốt nhất bằng mô hình đẳng nhiệt Freundlich với giá trị n, K_F được tính theo phương trình là 4,32 và 110,15 mg/g. Cơ chế hấp phụ là khuếch tán màng hấp phụ có kiểm soát. Các hạt Fe₃O₄-RM-NP có thể phân tách bằng từ tính được đề xuất sử dụng làm chất hấp phụ hiệu quả để loại bỏ kháng sinh khỏi nguồn nước thải. Vì bùn đỏ là một chất thải của ngành công nghiệp nên vật liệu nano từ bùn đỏ là một giải pháp thay thế tốt cho các chất hấp phụ thương mại.

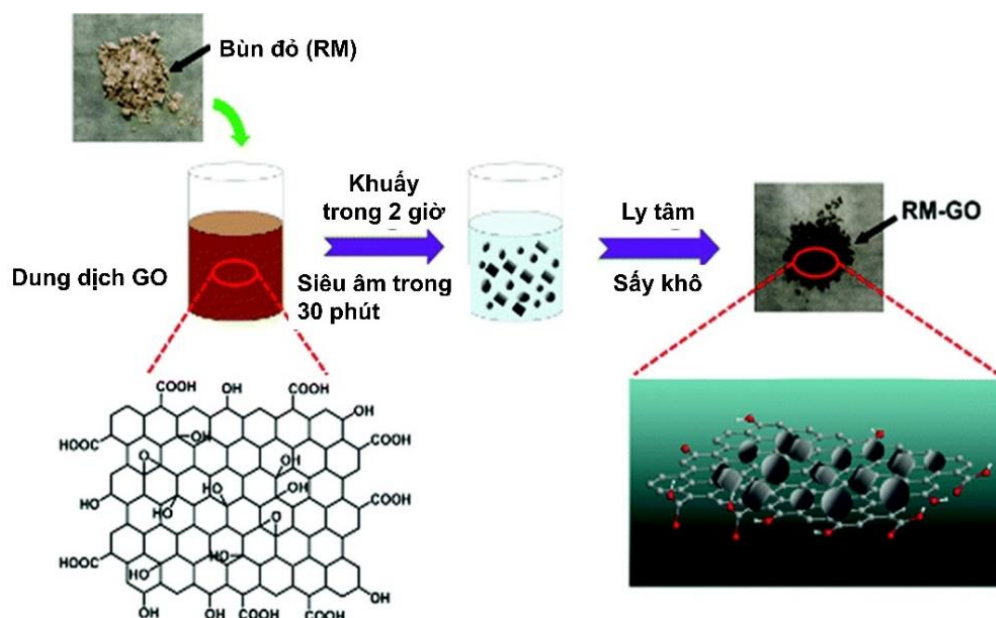
Y.T. Wang (2020) đã tổ hợp vật liệu từ các nguyên liệu chính là bentonite (Ben) và bùn đỏ (Rm) và chất phụ gia là mật cua thông (Ps) sử dụng hấp thụ kháng sinh tetracycline (TC) trong nước. Các thông số tối ưu cho quá trình chế tạo gốm sứ Ben/Rm/Ps bằng các thiết kế thí nghiệm trực giao và một yếu tố là: tỉ lệ khối lượng của Ben:Rm:Ps = 4:1:0,9; nhiệt độ nung sơ bộ = 240 °C, thời gian nung sơ bộ = 20 phút, nhiệt độ nung = 1150 °C, và thời gian nung = 14 phút. Tính chất của gốm sứ Ben/Rm/Ps-op (thu được ở điều kiện tối ưu) được phân tích qua phổ XRD và ảnh SEM, đã chứng minh rằng vật liệu có cấu trúc vi xốp với các thành phần pha tinh thể bền. Điều kiện trung tính và nhiệt độ cao hơn giúp cải thiện hiệu suất loại bỏ TC, trong khi sự đồng tồn tại của các ion (Na⁺ hoặc Ca²⁺) có ảnh hưởng ngược lại đến quá trình hấp phụ bằng Ben/Rm/Ps-op. Thêm vào đó, động học và đẳng nhiệt hấp phụ của quá trình, được mô tả tốt nhất bằng mô hình

động học biểu kiến bậc hai và đường đẳng nhiệt Freundlich, cho thấy quá trình hấp phụ hóa học và độ dày hấp phụ đa lớp tăng lên vô hạn. Dung lượng hấp phụ TC tối đa theo lý thuyết bằng Ben/Rm/ Ps-op tại 20 °C là 2,5602 mg/g. Hơn nữa, Ben/Rm/ Ps-op có thể loại bỏ TC một cách hiệu quả khi chất nền CWs ở dưới điều kiện dòng chảy động. Ben/Rm/ Ps-op cũng cho thấy khả năng tái sử dụng cao và ổn định trong quá trình loại bỏ TC, dung lượng hấp phụ vẫn duy trì ở 2,13 mg/g (với nồng độ đầu 80 mg/L) sau 3 chu kỳ liên tiếp [158]. Như vậy, nghiên cứu này cung cấp thêm một giải pháp tái sử dụng các nguồn chất thải làm nguyên liệu xử lý ô nhiễm trong nước, tuy nhiên, do hiệu suất và dung lượng hấp phụ còn thấp nên cần có những nghiên cứu sâu hơn hoặc cần có nguồn nguyên liệu thay thế hiệu quả để nâng cao khả năng xử lý kháng sinh tetracycline trong nước.

F. L. Golsefidi và cộng sự (2023) đã sử dụng axit nitric 1N để hoạt hóa bùn đỏ (MRM) trong 24 giờ. Vật liệu thu được được ứng dụng loại bỏ kháng sinh Metronidazole (MDZ) trong nước. Axit hoạt hóa bùn đỏ làm tăng độ xốp, và số lượng lỗ xốp trên bề mặt chất hấp phụ do đó tăng cường khả năng hấp phụ kháng sinh MDZ. Phổ FT-IR cho thấy sự xuất hiện của nhiều nhóm chức O-H, Si(Al)-O, Fe-O, và các nhóm carbonate. Kết quả phân tích phổ EDX chứng minh rằng vật liệu MRM có chứa các nguyên tố như C, O, và N. Đồ thị DLS và thế zeta cho biết ảnh hưởng của kích thước hạt và điện tích của chất hấp phụ đến khả năng loại bỏ MDZ. Hiệu suất loại bỏ MDZ tối đa đạt 69,87% với nồng độ MDZ ban đầu là 42,5 mg/L, tại pH 7, thời gian tiếp xúc 35 phút, và liều lượng chất hấp phụ là 0,4 g/L [88]. Quá trình hấp phụ MDZ tuân theo cả mô hình động học biểu kiến bậc 2 và mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại được tính toán là 6,06 mg/g. Nghiên cứu này cho thấy khả năng loại bỏ kháng sinh MDZ bằng vật liệu bùn đỏ hoạt hóa với axit, tuy nhiên do hiệu suất và dung lượng hấp phụ chưa cao nên cần tìm ra những phương pháp biến tính, hoạt hóa bùn đỏ khác để nâng cao khả năng xử lý.

H.J. Ren và cộng sự (2019) đã tiến hành tổng hợp composite từ bùn đỏ và graphene oxit (RM-GO) bằng phương pháp đơn giản (Hình 1.11) ứng dụng phân hủy kháng sinh tetracycline (TC, 10 mg/L) trong nước tại vùng sáng nhìn thấy

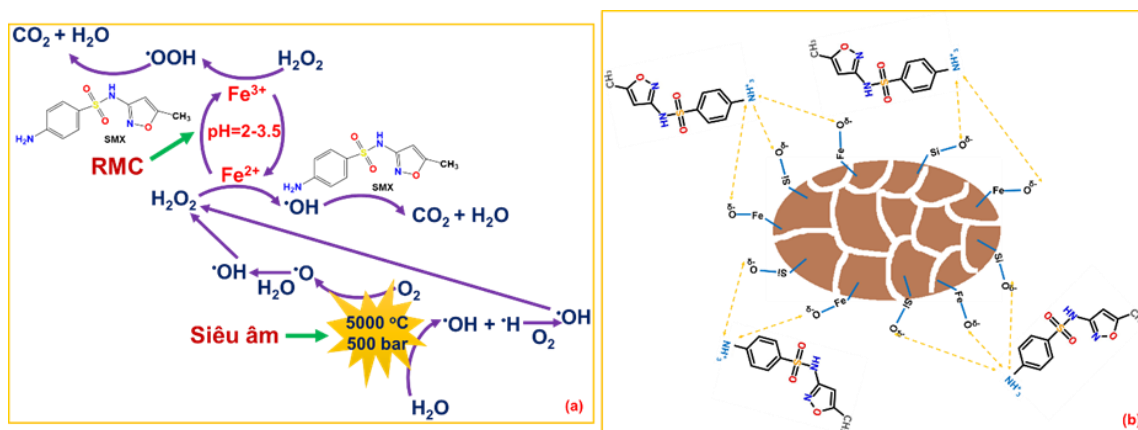
($\lambda > 420$ nm). Kết quả chỉ ra rằng composite RM-GO có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn nhiều so với bùn đỏ thô và RM-7GO (tỉ lệ RM và GO là 93:7) với tỉ lệ phân hủy TC là 79,8% trong 80 phút. Hơn nữa, hiệu quả phân hủy đối với các loại kháng sinh khác như oxytetracycline and chlortetracycline cũng được khảo sát để khẳng định hiệu quả tốt của vật liệu xúc tác. Hoạt tính quang xúc tác được cải thiện là do cải thiện sự hấp thụ ánh sáng, diện tích bề mặt riêng, và sự phân tách điện tích của GO đối với RM. Vì vậy, nghiên cứu này cung cấp một giải pháp hiệu quả để cải thiện hoạt tính quang xúc tác của RM đối với xử lý nước thải, tận dụng nguồn chất thải một cách hữu ích và giúp bảo vệ môi trường [128]. Tuy nhiên, GO được tổng hợp từ bột graphite theo phương pháp Hummers nên thường sử dụng dung dịch axit đặc do đó phát sinh chất thải thứ cấp sau quá trình chế tạo vật liệu. Cần có những nghiên cứu khác để giải quyết vấn đề này.



Hình 1.11. Sơ đồ tổng hợp RM-GO composite [128]

Tác giả N.T. Mai và cộng sự (2024) đã biến tính bùn đỏ bằng than trấu (RMC) ứng dụng phân hủy kháng sinh sulfamethoxazol (SMX) trong nước. Kết quả phân tích đặc trưng tính chất của vật liệu cho thấy, vật liệu RMC có chứa các nguyên tố C, O, Si và Fe với thành phần % theo khối lượng là 26,56%, 50,89%, 1,86% và 10,26% và thành phần pha tinh thể cao do đó rất thuận lợi cho các phản ứng phân hủy SMX trong nước dưới sự tác động của siêu âm. Nghiên cứu cho thấy,

tại pH = 3, thời gian 180 phút, nồng độ đầu 20 mg/L và liều lượng vật liệu RMC 1,0 g/L thì hiệu suất phân hủy SMX đạt giá trị lớn nhất 75%. Cơ chế phân hủy SMX được đề xuất là hiệu ứng siêu âm kết hợp với sự có mặt vật liệu xúc tác và quá trình hấp phụ do tương tác tĩnh điện giữa SMX^+ và bề mặt vật liệu (Hình 1.12). Như vậy, nghiên cứu này mở ra khả năng xử lý nước thải chứa SMX ở quy mô lớn với giá thành hợp lý theo hướng dùng chất thải xử lý chất thải [204, 206]. Nghiên cứu này giúp loại bỏ triệt để chất ô nhiễm ra khỏi nguồn nước mà không sinh ra chất thải thứ cấp. Tuy nhiên, nghiên cứu mới khảo sát được những yếu tố tác động ban đầu đến khả năng loại bỏ kháng sinh SMX với hiệu suất chưa cao do đó cần tiến hành những nghiên cứu sâu hơn.



Hình 1.12. Cơ chế phân hủy kháng sinh SMX bằng RMC [8]

Y.Yue và cộng sự (2024) đã biến tính bùn đỏ bằng cách ngâm tẩm trong dung dịch cobalt nitrate hexahydrate. Đặc tính của chất xúc tác Co-RM thu được được khảo sát qua ảnh SEM, nhiễu xạ tia X (XRD) và tia X huỳnh quang (XRF) và dải UV. Kết quả cho thấy Co đã dính trên bề mặt bùn đỏ hình thành cấu trúc lỗ xốp không đều trên bề mặt từ đó làm tăng số lượng tâm hoạt động của chất xúc tác bùn đỏ và cải thiện hiệu quả phân hủy tetracycline. Với liều lượng xúc tác là 0,3 g/L, liều lượng persulfate là 3 g/mL, nhiệt độ 50 °C, pH 7 và nồng độ tetracycline ban đầu là 50 mg/L, hiệu suất loại bỏ đạt 89,5% sau 90 phút. Ảnh hưởng của các anion, axit humic cũng như các chất khử gốc tự do (ethanol và tert-butanol) đến quá trình phân hủy tetracycline đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy ion Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , NO_3^{2-} và HPO_4^{2-} và axit humic ức chế quá trình phân hủy tetracycline,

trong khi ion SO_4^{2-} lại có tác dụng thúc đẩy sự phân hủy này. Thí nghiệm dập tắt gốc tự do cho thấy gốc tự do quan trọng nhất cho quá trình phân hủy tetracycline là gốc sulfate [166].

Y. W. Zhang và cộng sự (2023) đã nghiên cứu chế tạo chất xúc tác dị thể “giống Fenton” từ bùn đỏ [212] ứng dụng phân hủy thủy nhiệt các kháng sinh norfloxacin trong nước thải dược phẩm bằng H_2O_2 để tạo ra sản phẩm formic axit. Kết quả cho thấy, khi sử dụng 10 mL dung dịch norfloxacin (NOR) ở nồng độ 40 mg/L, các điều kiện phản ứng tối ưu là 0,02 g RM hoạt hóa ở 100 °C, 0,2 mL H_2O_2 , thời gian phản ứng và nhiệt độ là 0,5 giờ và 90 °C, hiệu suất phân hủy NOR đạt 69,26% và hiệu suất tạo ra axit formic là 58,36% (độ chọn lọc: 87,56%). Chất xúc tác RM thể hiện hoạt tính tốt và độ ổn định khi tái sử dụng. Thành phần pha và cấu trúc của chất xúc tác RM trước và sau phản ứng đã được mô tả toàn diện và mô hình động học đã được thiết lập. Con đường phân hủy NOR đã được xác định qua phổ LC-MS.

Cùng hướng này, R. H. Yang và cộng sự (2024) đã nghiên cứu chế tạo xúc tác từ bùn đỏ hoạt hóa với axit (ARM) ứng dụng phân hủy bùn thải có kháng sinh amoxicillin để sản xuất axit formic [209] trong hệ thống xúc tác ướt peroxide hóa. Dựa trên nhiều phân tích đặc tính khác nhau, cơ chế xúc tác phản ứng đã được chứng minh là kết quả của tương tác phản ứng Fenton không đồng nhất giữa Fe_3O_4 trên bề mặt ARM và H_2O_2 trong dung dịch. Axit formic là sản phẩm của phản ứng khử carboxyl của amoxicillin và sự phân hủy của nó đối với nhiều axit hữu cơ khác nhau. Nồng độ axit formic tạo ra lên đến 792,38 mg L^{-1} , trong điều kiện tối ưu của nhiệt độ phản ứng là 90 °C, thời gian phản ứng là 30 phút, nồng độ H_2O_2 là 20 mL L^{-1} , bổ sung ARM là 0,8 g L^{-1} , pH = 7 và tốc độ rotor là 500 vòng/phút. Nghiên cứu này nhằm mục đích cung cấp một số tài liệu tham khảo để thúc đẩy việc sử dụng bùn đỏ trong quá trình phân hủy bùn kháng sinh.

S. T. Liu và cộng sự (2024) đã tổ hợp bùn đỏ-xanh phổ (RM-PB) bằng phương pháp kết tủa dung dịch axit để hoạt hóa cho H_2O_2 khơi mào cho phản ứng phân hủy kháng sinh norfloxacin trong nước [194] đạt hiệu suất phân hủy khoảng

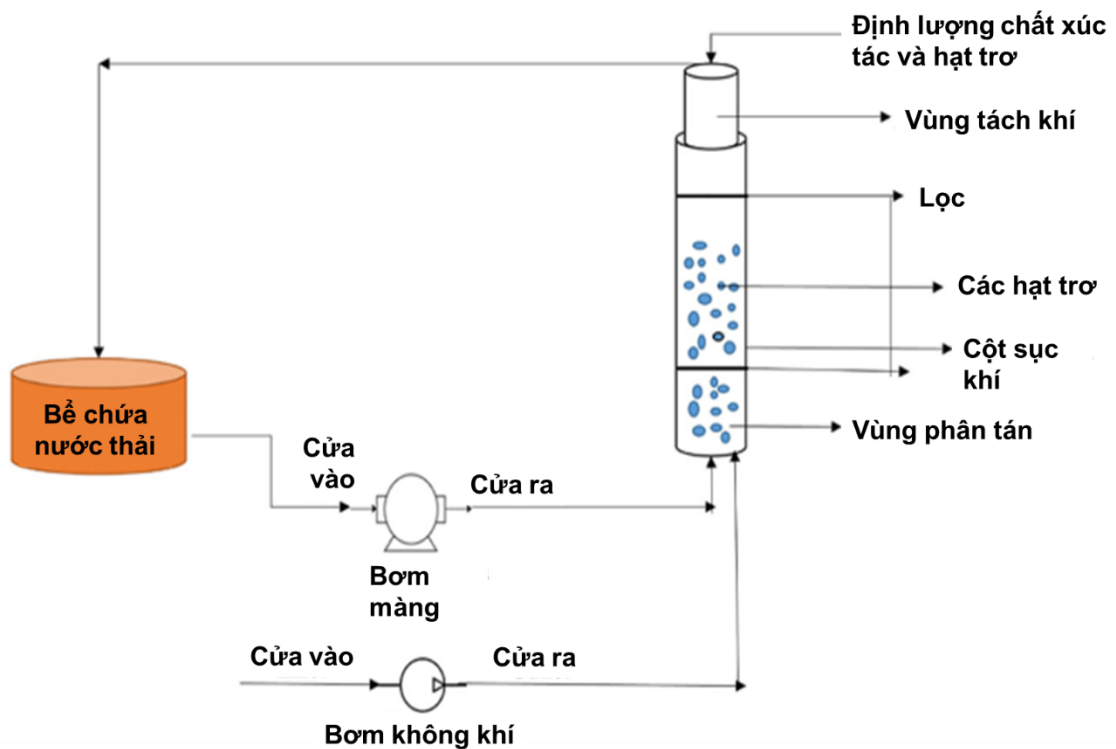
90% ở pH 5 trong vòng 60 phút và duy trì hiệu suất xúc tác tuyệt vời trên phạm vi pH rộng (3-11). Do khả năng phân tán tốt hơn của vật liệu RM-PB trong nước và các đặc tính lỗ rỗng độc đáo, vật liệu RM-PB có nhiều vị trí hoạt động hơn, do đó hệ thống RM-PB/H₂O₂ tạo ra nhiều loại gốc chứa oxy hơn. Kết quả là, tỷ lệ loại bỏ norfloxacin của hệ RM-PB/H₂O₂ cao hơn 8,58 lần và 2,62 lần so với hệ RM/H₂O₂ và hệ PB/H₂O₂. Các gốc tự do chứa oxy (ROS) được tạo ra trong quá trình phân hủy bao gồm $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ và $^1\text{O}_2$, trong đó $^1\text{O}_2$ đóng vai trò chủ đạo. Sự hình thành và chuyển đổi của các ROS này đi kèm với chu trình Fe(III)/Fe(II), có lợi cho việc sản xuất ROS liên tục. Hệ RM-PB/H₂O₂ vẫn duy trì hiệu quả phân hủy cao hơn sau năm chu kỳ và vật liệu thể hiện tính ổn định mạnh, với nồng độ rửa trôi rất thấp. Nghiên cứu sâu hơn cho thấy quá trình phân hủy ít bị ảnh hưởng bởi Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- và axit humic, nhưng bị ức chế bởi HCO_3^- và HPO_4^{2-} . Ngoài ra, con đường phân hủy có thể của norfloxacin cũng đã được đề xuất. Nghiên cứu này được kỳ vọng sẽ cải thiện tỷ lệ sử dụng tài nguyên của RM, đạt được mục tiêu xử lý chất thải bằng chất thải và mở rộng được khoảng pH hoạt động hiệu quả của vật liệu.

Y. Zhao và cộng sự (2025) đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác Fenton (RM-nZVI/Ni) sử dụng các thành phần sắt từ bùn đỏ làm xúc tác cho các phản ứng giống Fenton, nhằm mục đích phân hủy kháng sinh trong nước. Kết quả chứng minh rằng 0,02 g/L sulfamethoxazole (SMX) có thể bị phân hủy hoàn toàn trong vòng 15 phút bằng cách sử dụng 0,1 g/L RM-nZVI/Ni và 6 mM H₂O₂. Các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) và Ni được xác định là những tác nhân chính góp phần vào việc loại bỏ SMX. Hơn nữa, hệ thống này thể hiện tính phổ biến trong việc phân hủy các loại kháng sinh thông thường như LFX, NFX, CIP và TC. Phân tích LC-MS và tính toán lý thuyết DFT chỉ ra rằng các sản phẩm phụ phân hủy có độc tính thấp hơn hoặc không độc hại. Ngoài ra, phân tích chi phí cho thấy RM-nZVI/Ni là chất xúc tác hiệu quả và tiết kiệm chi phí.

Bên cạnh thuốc kháng sinh, các hợp chất hữu cơ khác như thuốc nhuộm, phenol...cũng là những thành phần bền trong nước. S. Manekar và cộng sự (2021) đã nghiên cứu sử dụng bùn đỏ trung hòa làm tác nhân Fenton (do thành phần chính

của bùn đỏ là các oxit sắt) để phân hủy thuốc nhuộm xanh tryphan trong nước. Quá trình phân hủy thuốc nhuộm được thực hiện trong lò phản ứng tầng sôi tuần hoàn (Hình 1.13). Ảnh hưởng của một số thông số như pH, nồng độ thuốc nhuộm, liều lượng xúc tác và nồng độ hydrogen peroxide đến hiệu suất phân hủy đã được khảo sát. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện trong 90 phút. Nồng độ thuốc nhuộm ban đầu là $1,56 \times 10^{-5}$ và $2,6 \times 10^{-5}$ mol/L và lượng chất xúc tác thay đổi từ 0,5 đến 0,7 mg/L. Hydro peroxide được lấy theo tỉ lệ 1:20 so với chất xúc tác. Ảnh hưởng của pH được nghiên cứu trong khoảng từ 3 đến 5. Kết quả cho thấy pH càng thấp thì tốc độ phân hủy càng cao. Khi lượng chất xúc tác tăng lên thì tốc độ phân hủy cũng tăng. Tại pH 3, liều lượng chất xúc tác là 0,7 mg/L, nồng độ thuốc nhuộm là $1,56 \times 10^{-5}$ mol/L thì tốc độ phân hủy đạt tốt nhất. Động học của quá trình phản ứng trong lò phản ứng tầng sôi cũng được nghiên cứu [96]. Tốc độ phản ứng tuân theo phương trình động học bậc nhất với hằng số tốc độ là $0,00706 \text{ phút}^{-1}$. Như vậy, bùn đỏ là tác nhân Fenton không đồng nhất có tiềm năng nghiên cứu ở quy mô pilot để loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi nước thải.

Hang Li và cộng sự (2023) đã nghiên cứu chế tạo xúc tác Fenton dị thể chứa Fe(0) bằng cách khử trực tiếp bùn đỏ bằng H_2 ở $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (RMH-800). Với nồng độ H_2O_2 là 2,86 mM, nồng độ thuốc nhuộm Axit Red G (ARG) ban đầu là 100 mg/L và liều lượng RMH-800 là 1,0 g/L, 95% ARG đã được loại bỏ trong vòng 10 phút. Hệ RMH-800/ H_2O_2 cũng cho thấy khả năng phân hủy tốt đối với các loại kháng sinh (Sulfamethoxazole, Ibuprofen và Primidone). Gốc $\cdot\text{OH}$ là gốc chính khơi mào cho quá trình phân hủy các chất ô nhiễm. Xúc tác Fenton RMH-800 cho thấy khả năng thẩm thấu sắt thấp trong quá trình phản ứng và hiệu suất xúc tác tốt ngay cả sau 6 lần lặp lại, cho thấy đây là vật liệu ổn định và chi phí thấp với tiềm năng lớn để xử lý nước thải [187]. Hạn chế của nghiên cứu là sử dụng H_2 làm tác nhân khử trực tiếp bùn đỏ, trong khi H_2 không có sẵn trong tự nhiên do vậy công nghệ chế tạo vật liệu phức tạp.



Hình 1.13. Sơ đồ thiết bị phản ứng sục khí [96]

Kun Lin và cộng sự (2023) đã tổng hợp vật liệu từ than sinh học và bùn đỏ (RMBC) thông qua quá trình đồng nhiệt phân bùn đỏ và vỏ cá tuyết ứng dụng làm chất xúc tác quang Fenton để phân hủy thuốc nhuộm azo (axit orange 7, AO7) [192]. RMBC cho thấy khả năng loại bỏ AO7 tốt với hiệu suất khử màu gần 100% và hiệu suất khoáng hóa là 87% trong quá trình quang Fenton dị thể với sự chiếu xạ bằng ánh sáng nhìn thấy. Trong khi vật liệu RMBC cung cấp Fe^{2+} để hoạt hóa H_2O_2 , ánh sáng nhìn thấy tạo điều kiện cho chu trình oxy hóa khử của Fe^{2+}/Fe^{3+} trong hệ thống xảy ra thuận lợi hơn do đó tạo ra nhiều loại gốc tự do, tác nhân khơi mào cho quá trình phân hủy AO7. Nghiên cứu cho thấy, gốc $\cdot OH$ là tác nhân chính khơi mào cho quá trình phân hủy AO7 trong điều kiện không có ánh sáng, tiếp theo là gốc $O_2\cdot$. Nghiên cứu cũng đề xuất cơ chế phân hủy AO7 bằng xúc tác Fenton RMBC dưới sự chiếu sáng của ánh sáng nhìn thấy.

B. Yildiz và cộng sự đã sử dụng các hạt hai kim loại Fe/Ni làm xúc tác Fenton cho quá trình phân hủy Metronidazole [177]. Kết quả cho thấy, với nguồn H_2O_2

sinh ra tại chỗ, metronidazole phân hủy hoàn toàn sau 15 phút tại pH 3, tốc độ dòng O_2 là 150 L/h, liều lượng Fe/Ni 1 là g/L, và nồng độ MNZ là 25 mg/L.

Như vậy, cho đến nay đã có một số nghiên cứu tận dụng bùn đỏ làm tác nhân Fenton. Mặc dù các nghiên cứu đã có sự đổi mới, cải tiến so với những nghiên cứu trước đó, tuy nhiên, hạn chế của những nghiên cứu là vẫn phải sử dụng H_2O_2 làm tác nhân tạo ra gốc $\cdot OH$ hoặc tác nhân peroxymonosulfate [190] thúc đẩy quá trình sinh ra gốc tự do do đó làm chi phí xử lý chất ô nhiễm và chi phí vận chuyển tăng lên, đồng thời tạo ra dòng thải thứ cấp. Hơn nữa, các chất xúc tác Fenton này đều có khoảng pH hoạt động hiệu quả thấp, do đó muốn nâng cao khả năng hoạt động của xúc tác, cần sử dụng thêm dung dịch HCl loãng để điều chỉnh pH của dung dịch nước thải.

c. Xử lý các thành phần khác trong nước

Ngoài các ion kim loại nặng, các chất hữu cơ, trong nước thải còn chứa các ion khác như NH_4^+ , PO_4^{3-} , Cl^- , F^- ... Ion NH_4^+ tồn tại trong nước ở nồng độ cao có thể chuyển hóa thành NO_2^- , NO_3^- [201], những thành phần sau đó chuyển hóa thành tiền chất gây ung thư N-nitroso [175], trong khi ion PO_4^{3-} có thể gây ra hiện tượng phì dưỡng, các ion Cl^- , F^- gây độc đến da và gan. Vì vậy cần loại bỏ các ion này ra khỏi nguồn nước.

Y. Zhao và cộng sự (2014) đã nghiên cứu loại bỏ NH_4^+ ion từ dung dịch sử dụng zeolite tổng hợp từ bùn đỏ. SEM và XRD chỉ ra rằng hầu hết zeolite tổng hợp đều ở dạng tinh thể, zeolite P và analcime là thành phần chính. CEC tăng từ 81,9 lên 111 mmol/100 g trong quá trình tổng hợp. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ, thời gian lắc, pH ban đầu, nồng độ ion NH_4^+ ban đầu và các cation cạnh tranh được nghiên cứu theo mẻ thí nghiệm. Kết quả cho thấy các thông số nêu trên có ảnh hưởng rất lớn đến việc loại bỏ NH_4^+ sử dụng zeolite tổng hợp và tác dụng của các cation tuân theo thứ tự $Na^+ > K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [171]. Nghiên cứu cho thấy mô hình động học biểu kiến bậc hai của Ho phù hợp nhất để mô tả động học quá trình hấp phụ. Năm mô hình Langmuir, Freundlich, Koble–Corrigan, Tempkin và D–R được sử dụng khảo sát đẳng nhiệt quá trình cân bằng hấp phụ, trong đó mô hình Koble–

Corrigan là phù hợp nhất. Dung lượng hấp phụ ammonium cực đại thu được là 17,5 mg/g. Kết quả cho thấy zeolite được tổng hợp từ bùn đỏ là chất hấp phụ hiệu quả để loại bỏ ion amoni. Tuy nhiên, phương pháp tổng hợp zeolite từ bùn đỏ thường phức tạp, qua nhiều bước và thường yêu cầu sử dụng nhiều loại hóa chất do đó phát sinh dòng thải thứ cấp. Để khắc phục vấn đề này, S. S. Prajapati và cộng sự (2016) đã nghiên cứu hoạt hóa bùn đỏ bằng axit HCl 1M trong 2 giờ. Thử nghiệm hấp phụ phosphate cho thấy bùn đỏ hoạt hóa với axit có khả năng hấp phụ tốt hơn so với các mẫu bùn đỏ ban đầu. Sự có mặt của phosphat trong các mẫu nước thu được sau hấp phụ bằng bùn đỏ được xác định bằng quy trình đo quang phổ tiêu chuẩn sử dụng ammonium molybdate và arcobic axit trong môi trường nitrate tại bước sóng tối đa là 880 nm [119]. Khảo sát đặc tính của vật liệu cho thấy sự thay đổi cấu trúc, thành phần pha cũng như hình thái bề mặt và tăng diện tích bề mặt là lý do tăng khả năng hấp phụ của bùn đỏ. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ phosphate bằng bùn đỏ biến tính cho thấy dung lượng hấp phụ tối đa đạt 205,13 mg P/g RM. Mặc dù diện tích bề mặt của bùn đỏ gia nhiệt và bùn đỏ biến tính với axit + gia nhiệt lớn hơn của bùn đỏ biến tính với axit, tuy nhiên khả năng hấp phụ bùn đỏ biến tính với axit cao hơn là do thực tế phosphate có thể hình thành các phức chất hóa học nhờ phản ứng trao đổi phối tử với hydroxide. Vì vậy, khả năng hấp phụ của vật liệu không chỉ phụ thuộc vào diện tích bề mặt riêng. Nghiên cứu về quá trình cân bằng hấp phụ cho thấy đường đẳng nhiệt Langmuir phù hợp nhất để mô tả cân bằng hấp phụ phosphate bằng bùn đỏ hoạt hóa. Vì vậy, kết quả chỉ ra rằng bùn đỏ có thể được sử dụng hiệu quả để loại bỏ phosphate và các anion khác từ nước thải hoặc nước thải công nghiệp.

Ngoài ra, nghiên cứu tách các thành phần của bùn đỏ, sau đó biến tính để cải thiện khả năng hấp phụ cũng là hướng nghiên cứu được các nhà khoa học quan tâm. Diên hình, Z. Xiaotian và cộng sự (2022) [161] tiến hành tách cancrinite từ bùn đỏ sau đó được biến tính bằng sodium dodecyl benzene sulfonate để cải thiện khả năng hấp phụ. Dựa vào thuyết phiếm hàm mật độ (DTF), nghiên cứu này đã tối ưu hóa cấu trúc của cancrinite, và đã nghiên cứu những thay đổi độ âm bề mặt trước khi và

sau khi biến tính thông qua quá trình phục hồi động lực học. Những ảnh hưởng của quá trình biến đổi độ ẩm đến các tính chất hấp phụ của cancrinite đã được nghiên cứu bằng mô phỏng động lực phân tử của hàm phân bố hướng tâm, trung tâm hấp phụ, năng lượng hấp phụ và sự chuyển vị bình phương trung bình. Nghiên cứu chỉ ra rằng độ ẩm bề mặt cancrinite biến tính tăng khoảng 77%, có nhiều trung tâm hấp phụ hơn, năng lượng hấp phụ nhỏ hơn, quá trình khuếch tán được tăng tốc, vì vậy khả năng hấp phụ phosphate, HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- cũng mạnh hơn. Nghiên cứu này đặt ra cơ sở lý thuyết cho việc tăng cường sự hấp phụ phosphate từ nước thải bằng bùn bỏ, đưa ra giải pháp tận dụng bùn đỏ trong xử lý môi trường.

Như vậy, đã có nhiều nghiên cứu sử dụng bùn đỏ hoạt hóa/biến tính để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước một cách hiệu quả. Tuy nhiên, vẫn còn rất nhiều hạn chế với những phương pháp này và cần có những nghiên cứu để giải quyết những hạn chế này, đồng thời tận dụng chất thải bùn đỏ một cách hiệu quả nhất, thân thiện với môi trường nhất.

1.2.3.2. Ứng dụng làm vật liệu xử lý khí thải

Trong những năm gần đây, hàm lượng khí thải CO_2 , NO_x , SO_x và H_2S từ các ngành công nghiệp khác tăng lên đáng kể dẫn đến ô nhiễm không khí nghiêm trọng. Đã có nhiều phương pháp như hấp phụ, khử, ... và nhiều vật liệu như bùn đỏ, than trâu, than hoạt tính... đã được sử dụng để xử lý lượng khí thải này. Trong đó, phương pháp sử dụng bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ các khí ô nhiễm được nghiên cứu nhiều nhất.

a. Phương pháp khử lưu huỳnh

Quá trình hấp phụ khí SO_2 bằng bùn đỏ xảy ra theo các phương trình phản ứng (1.7) đến (1.11) như sau:



Có thể thấy rằng, năng lượng tự do Gibb (ΔrG_m) của tất cả các phản ứng đều nhỏ hơn 0, chứng tỏ phản ứng xảy ra theo chiều thuận. Như vậy, bùn đỏ có thể sử dụng làm tác nhân khử khí SO_2 .

Có hai phương pháp xử lý lưu huỳnh:

Phương pháp khử lưu huỳnh khô là phương pháp sử dụng bùn đỏ để hấp phụ khí SO_2 và tinh chế. Các nhà khoa học phát hiện ra rằng cứ 1kg bùn đỏ có thể hấp thụ 11,3g SO_2 khi khử lưu huỳnh khô và tỷ lệ khử lưu huỳnh đạt khoảng 50%. Liu và cộng sự (Trung Quốc) đã sử dụng bùn đỏ ướt để hấp thụ và làm sạch khí thải SO_2 với hiệu suất hấp thụ cao đạt >98%. L.Tao và cộng sự đã sử dụng bùn đỏ thu được theo công nghệ Bayer để hấp thụ SO_2 ở dạng sulfat khí từ lò phản ứng [146]. Kết quả cho thấy bùn đỏ có thể hấp thụ hiệu quả SO_2 ở tỷ lệ lỏng/khí cao. Do đó, bùn đỏ có thể được sử dụng để khử lưu huỳnh trong khí thải công nghiệp và giảm ô nhiễm môi trường. Ghosh và cộng sự (2011) đã sử dụng bùn đỏ để tổng hợp chất khử lưu huỳnh với khả năng khử lưu huỳnh cực cao thông qua các nghiên cứu thực nghiệm. Lượng bùn đỏ lớn hơn 70% thì hiệu suất khử lưu huỳnh trên 90% và dung lượng hấp phụ lưu huỳnh trên 15%. Điều này có thể giải thích là do kích thước lỗ xốp của chất khử S nằm trong khoảng 0,94-4,3nm, thuộc dạng micro-pore nên có khả năng khử S tốt nhất [64]. Các vi lỗ trên bề mặt của các hạt bùn đỏ để khử lưu huỳnh được phân bố đồng đều, và những lỗ xốp này có thể vận chuyển SO_2 vào trong các hạt này một cách hiệu quả, vì vậy cung cấp bề mặt phản ứng hợp lý và tạo điều kiện thuận lợi cho sự kết hợp tối ưu giữa khuếch tán và phản ứng hóa học.

Phương pháp khử lưu huỳnh ướt: Bùn đỏ được sử dụng trong quá trình ướt để khử lưu huỳnh khí thải do các chất kiềm như $Al(OH)_3$ và $CaCO_3$ trong bùn đỏ có thể phản ứng với một chất khí có tính axit. Các hạt là vô định hình và kết tụ, tạo thành không gian kết tụ. Do đó, bùn đỏ có lỗ rỗng đáng kể, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng hấp phụ tuyệt vời. Trong hấp phụ sương mù axit sulfuric, trung hòa axit-bazơ, hấp phụ bề mặt của bùn đỏ thì làm đầy lỗ xốp cũng có thể đóng vai trò đáng chú ý. Trong quá trình khử lưu huỳnh ướt, SO_2 được hấp phụ bởi 11,3g bùn đỏ là 16,3 g và tốc độ khử lưu huỳnh đạt xấp xỉ 90%.

Leal và cộng sự đã nghiên cứu tác dụng hấp phụ của bùn đỏ đối với sương mù axit sulfuric sử dụng hấp phụ động lực cố định. Tốc độ loại bỏ sương mù axit sulfuric của bùn đỏ tương đối cao (hơn 95%) [81]. Chen và cộng sự đã thực hiện thí nghiệm khử lưu huỳnh sử dụng bùn đỏ thái nung. Kết quả phân tích XRD trước và sau thí nghiệm khử lưu huỳnh cho thấy các pha portlandite, calcite, và garnet ngâm nước hoàn toàn biến mất nhưng calcium sulfite, gypsum, and các pha mới khác xuất hiện. Kết quả này chỉ ra rằng trong suốt quá trình hóa học, các thành phần phản ứng của pha rắn trong phản ứng khử lưu huỳnh chủ yếu là Na_2O , CaO , and Al_2O_3 . Quá trình phản ứng kết thúc khi thành phần khối lượng của Na_2O giảm xuống còn <1% [43].

b. Phương pháp khử carbon

Quá trình hấp phụ khí CO_2 bằng bùn đỏ xảy ra theo các phương trình phản ứng giữa CO_2 với Na_2O và NaOH .

Sahu và cộng sự (2010) đã sử dụng bùn đỏ thô và bùn đỏ trung hòa để hấp phụ khí CO_2 . Sau quá trình carbon hóa, tổng độ kiềm của bùn đỏ sau hấp phụ giảm xuống còn 85% và 89%. Nhóm tác giả cũng đã sử dụng bùn đỏ sau hấp phụ CO_2 để thực hiện thí nghiệm hấp phụ Zn(II) . Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ Zn(II) của bùn đỏ - CO_2 sau khi nung ở nhiệt độ cao là 14,92 mg/g [131]. Chaerun và cộng sự đã tận dụng bùn đỏ làm chất hấp phụ kiềm để xử lý bùn thải sử dụng hệ thống oxi hóa nước siêu tới hạn xanh. Nghiên cứu cho thấy phương pháp loại bỏ này giúp giảm đáng kể mức CO_2 , SO_2 và nitơ oxit trong dòng oxi hóa nước siêu tới hạn với kết quả lần lượt là 800,15 và 12ppm [36].

1.3. Kháng sinh trong nước và các phương pháp Fenton xử lý kháng sinh trong nước

1.3.1. Kháng sinh trong nước

Kháng sinh là một loại thuốc kháng khuẩn hoạt động chống lại vi khuẩn và được dùng trong đối phó nhiễm khuẩn. Các loại thuốc kháng sinh được sử dụng rộng rãi trong điều trị và phòng ngừa nhiễm khuẩn. Hàm lượng kháng sinh trong nước ngày càng tăng do tình trạng lạm dụng thuốc kháng sinh trong điều trị bệnh cho người và sử dụng trong nông nghiệp.

1.3.1.1. Tồn dư kháng sinh trong nước

Tại Việt Nam, nghiên cứu của tác giả Phạm Thị Thanh Yên (2014) đã phát hiện hàm lượng kháng sinh sulfamethoxazole trong môi trường nước ở hồ Tây, hồ Yên Sở, hồ Ngọc Khánh, sông Kim Ngưu và sông Tô Lịch của Hà Nội với hàm lượng khoảng 14,93 ng/L đến 568,25 ng/L. Kháng sinh sulfathiazole có nồng độ lớn nhất là 19,78 ng/L, trong khi kháng sinh sulfamerazine phát hiện với nồng độ rất thấp. Kháng sinh sulfamethazine có nồng độ phát hiện tương đối nhỏ từ 1,31 đến 5,23 ng/L [11]. Lê Như Đa và cộng sự (2024) đã định lượng hàm lượng kháng sinh trong hồ Văn Quán. Kết quả khảo sát trong nghiên cứu này cho thấy tổng hàm lượng kháng sinh trong nước hồ Văn Quán khoảng 526 ng/L – 2240 ng/L, cao hơn nhiều so với hàm lượng kháng sinh tại một số hồ Hà Nội với tổng hàm lượng kháng sinh từ ND – 1126 ng/L. Dương Hồng Anh và Phạm Ngọc Hà đã định lượng kháng sinh trong nước ao nuôi tôm quảng canh tại Nam Định. Kết quả cho thấy, chỉ có CIP được tìm thấy trong nước ở nồng độ khoảng 0,06 – 0,35 µg/L, cho thấy CIP đã được sử dụng trong nuôi trồng thủy sản [1]. Ngoài ra, các kháng sinh như sulfamethoxazole, sulfadiazine, trimethoprim, enrofloxacin được tìm thấy trong nước sông/kênh ở đồng bằng sông Cửu Long, kháng sinh sulfamethoxazole và trimethoprim được phát hiện trong nước sông Sài Gòn. Nguyễn Quốc Duy và Đỗ Châu Minh Vĩnh Thọ (2019) đã nghiên cứu xác định hàm lượng kháng sinh trong 20 mẫu nước thải tại An Giang và Cần Thơ. Kết quả phát hiện hàm lượng kháng sinh doxycyclin và oxytetracyclin có trong 20 mẫu. Trong đó, có một mẫu có hàm lượng doxycyclin và oxytetracyclin lần lượt là 1,6 ppb và 9,6 ppb [2]. P.T.T. Nguyen và cộng sự (2021) đã phát hiện ra trong nước thải thực của một số bệnh viện tại thành phố Hồ Chí Minh có chứa kháng sinh amoxicillin và ofloxacin với nồng độ khoảng 23,75 mg/L và 40,5 mg/L [200], kháng sinh CIP với nồng độ $5,3 \pm 4,8$ µg/L.

Trên thế giới, các kết quả phân tích cho thấy trong nước hồ Fuxian (12,3 ng/L), hồ Baiyangdian (89,05 ng/L) tại Trung Quốc hoặc hồ Titicaca (581,3 ng/L) ở Peru, hồ nội đô Michigan (430,3 ng/L) ở Mỹ, hồ Buyukcekmece (36,9ng/L) ở Thổ

Nhĩ Kỳ đều chứa dư lượng kháng sinh với hàm lượng thấp hơn ở hồ Văn Quán (Việt Nam). Tuy nhiên, hàm lượng kháng sinh trong nước hồ Văn Quán thấp hơn nhiều so với hồ Nansi (694 ng/L) nhưng gần với hàm lượng tổng kháng sinh tại hồ Tai (1215 ng/L) và hồ Honghu (1285,3 ng/L) ở Trung Quốc [6]. Nghiên cứu của C. Bhagat và cộng sự (2020) cũng chỉ ra sự có mặt của kháng sinh CIP có nồng độ cao nhất 28-31 mg/L trong nước thải thô của tiểu lục Ấn Độ [178], chứng tỏ hàm lượng kháng sinh trong nước thải thô cao hơn rất nhiều so với trong nước hồ. Trong nghiên cứu của S. Aydın và cộng sự, tổng nồng độ kháng sinh trong nước thải của 16 bệnh viện tại Thổ Nhĩ Kỳ dao động từ $21,2 \pm 0,13$ đến $4886 \pm 3,80$ ng/L vào mùa hè và từ $497 \pm 3,66$ đến $322,735 \pm 4,58$ ng/L vào mùa đông. Azithromycin, clarithromycin và ciprofloxacin được phát hiện ở nồng độ cao nhất trong số các loại kháng sinh được nghiên cứu. Nước thải đã xử lý từ các nhà máy xử lý nước thải (WWTP) và nước chảy tràn hoặc rò rỉ đất là những nguồn chính gây ô nhiễm nước và trầm tích. Tổng lượng kháng sinh đóng góp của bệnh viện vào dòng nước đầu vào của WWTP được xác định là 13% vào mùa hè và 28% vào mùa đông. 87% còn lại vào mùa hè và 72% vào mùa đông bắt nguồn từ các hộ gia đình [176]. B. Coulibaly và cộng sự đã phân tích tồn dư kháng sinh trong dòng nước thải từ bệnh viện vào sông Niger ở Bamako, Mali. Kết quả cho thấy, kháng sinh CIP, OFL và SMX được phát hiện ở tất cả các vị trí, với nồng độ CIP đạt tới 32 $\mu\text{g/L}$ [180]. E. Deguenon và cộng sự đã phân tích tồn dư kháng sinh trong nước bệnh viện thu thập ở miền Nam và miền Bắc Benin. Kết quả chỉ ra rằng, nồng độ dư lượng kháng sinh trung bình dao động từ 0,043 đến 7,65 $\mu\text{g/L}$. Ciprofloxacin, metronidazole và sulfamethoxazole có nồng độ dư lượng cao nhất lần lượt là $7,65 \pm 2,272$ $\mu\text{g/L}$, $6,61 \pm 0,051$ $\mu\text{g/L}$ và $3,88 \pm 3,088$ $\mu\text{g/L}$ [181]. A. N. Ngigi và cộng sự đã nghiên cứu, định lượng hàm lượng kháng sinh trong nước thải bệnh viện, nhà máy xử lý nước thải và nước mặt tại Nairobi County, Kenya. Đã xác định được sự xuất hiện của 17 loại kháng sinh thuộc nhóm sulfonamide, β -lactam, macrolide và aminoglycoside, và trimethoprim trong nước thải bệnh viện thô, nhà máy xử lý nước thải (WWTP) và nước mặt. Dư lượng kháng sinh trong nước thải bệnh viện cao hơn 3–10 lần so

với dư lượng phát hiện được trong WWTP và nước mặt. Trimethoprim, spectinomycin, ampicillin và oxacillin được phát hiện trong tất cả các mẫu nước. Sulfamethoxazole được phát hiện ở nồng độ cao nhất là 20,6; 7,8 và 6,8 $\mu\text{g/L}$ trong nước thải bệnh viện, WWTP và trong nước mặt. Các sulfonamide khác được phát hiện là sulfamethazine, sulfadiazine và sulfanilamide ở nồng độ trong khoảng 0,4–15,7 $\mu\text{g/L}$. Nồng độ trimethoprim được phát hiện dao động từ 0,4–6,6 $\mu\text{g/L}$, nồng độ các loại kháng sinh còn lại được phát hiện lên tới 1,0 $\mu\text{g/L}$ [197]. Các nghiên cứu phân tích nước thải từ các trạm xử lý nước thải ở Pháp đã cho thấy kháng sinh CIP là có nồng độ cao, từ 0,64 - 12 $\mu\text{g/L}$, trong đó ở Italia phát hiện ra nồng độ CIP khoảng 513 ng/L.

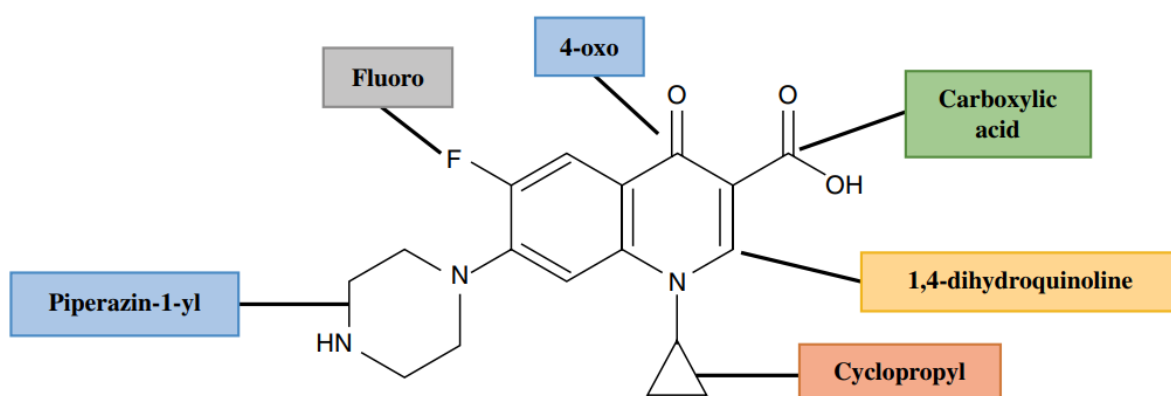
Như vậy, có thể thấy dư lượng thuốc kháng sinh được phát hiện trong các sông, các hồ ở nhiều nước trên thế giới dẫn với nồng độ nhỏ hơn nhiều so với trong nước thải bệnh viện. Tuy nhiên, tồn dư kháng sinh trong nước sông, hồ cũng là vấn đề cần quan tâm do thúc đẩy sự phát triển của các vi khuẩn kháng thuốc. Vì vậy, việc loại bỏ kháng sinh ra khỏi nguồn nước, đất là nhiệm vụ cần thiết hiện nay.

1.3.1.2. Kháng sinh ciprofloxacin trong nước

Trong các loại kháng sinh được phát hiện trong nước sông, hồ và nước thải bệnh viện ở Việt Nam, ciprofloxacin, một kháng sinh bán tổng hợp thuộc nhóm fluoroquinolone [182], được sử dụng phổ biến tại nhiều bệnh viện ở Việt Nam [174, 189, 203, 193] do khả năng kháng khuẩn rộng. CIP được phát thải ra môi trường nước qua các nguồn: (1) Bệnh viện, phòng khám, (2) Nhà máy sản xuất dược phẩm, (3) Khu chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản, (4) Nước thải sinh hoạt, (5) Nhà máy xử lý nước thải [191]. Trong môi trường nước, CIP khó phân hủy do cấu trúc của CIP có chứa 1 vòng cyclopropyl, 1 vòng piperazine, 1 vòng dihydroquinoline bền vững (hình 1.14) [184] nên thời gian phân hủy sinh học của CIP dài, từ 28 - 40 ngày, và tồn tại trong nước trong một thời gian dài. Trong nước, nhóm chức carboxylic và yl-1 CIP có thể chuyển hóa thành các nhóm chức aldehyde (-CHO) và peroxy nitrite (-ONOO⁻) dưới tác dụng của môi trường nước, ánh sáng, vi khuẩn [184] gây ra độc tính của sản phẩm phân hủy. Các nghiên cứu cho thấy, nồng độ CIP trong nước

sông, hồ tại Việt Nam dao động từ 0,06 µg/L đến 0,35 µg/L, và khoảng $5,3 \pm 4,8$ µg/L trong nước thải bệnh viện.

Cho đến nay, có nhiều phương pháp được áp dụng để xử lý kháng sinh CIP trong nước như phương pháp lọc màng, hấp phụ, phân hủy sinh học, oxi hóa nâng cao (siêu âm, quang xúc tác, Fenton v.v). Trong các phương pháp này, phương pháp oxi hóa nâng cao, điển hình là phương pháp Fenton và Fenton kết hợp với các phương pháp khác được lựa chọn để phân hủy, loại bỏ kháng sinh một cách hiệu quả.



Hình 1.14. Cấu trúc của ciprofloxacin (1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid) [184]

1.3.2. Các phương pháp Fenton xử lý kháng sinh trong nước

1.3.2.1. Phản ứng Fenton

Phản ứng Fenton được H.J.Fenton báo cáo lần đầu tiên vào năm 1894 khi ông quan sát phản ứng oxi hóa axit tartaric bằng hydro peroxide với sự có mặt của các ion sắt. Tuy nhiên, mãi đến thập kỷ 1960, khi phản ứng Fenton được áp dụng lần đầu tiên để phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại [15, 152]. Hiện nay, phản ứng Fenton, một công nghệ xử lý ô nhiễm chất hữu cơ hiệu quả, đặc biệt phù hợp cho xử lý kháng sinh, là một trong những công nghệ oxi hóa tiên tiến hứa hẹn nhất. Đặc biệt, đã có nhiều nghiên cứu sử dụng phản ứng oxi hóa Fenton nhanh, với đặc trưng là hiệu suất loại bỏ chất ô nhiễm cao, các phản ứng xảy ra triệt để, không tạo ra chất ô nhiễm thứ cấp, v.v để phân hủy kháng sinh. Phản ứng Fenton cho phép thực hiện dễ dàng trong các nhà máy hiện có; hóa chất sử dụng tương đối rẻ, an toàn với

môi trường nếu được sử dụng ở nồng độ tối ưu, dễ sử dụng; không cần năng lượng đầu vào, không bị hạn chế do quá trình chuyển khối [152, 72]. Phản ứng Fenton xảy ra theo cơ chế: ion sắt (Fe^{2+} và Fe^{3+}) kết hợp với H_2O_2 tạo ra gốc tự do ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$) thông qua các phản ứng (1.12) – (1.17):



Phản ứng Fenton đòi hỏi thiết lập các điều kiện đặc biệt để đạt được hiệu quả phân hủy chất hữu cơ tối đa. Theo đó, hiệu suất của quá trình được xác định từ các yếu tố như nhiệt độ, pH, cũng như nồng độ hydrogen peroxide và nồng độ sắt. (1) Do tính chất hóa học của sắt nên phản ứng Fenton phải được thực hiện trong môi trường axit (pH=3-4) để tránh kết tủa hydroxide của sắt. Kết quả nghiên cứu cho thấy hoạt tính xúc tác của sắt tốt nhất tại pH=2,8-3,0, sau đó hiệu suất của quá trình giảm do sắt kết tủa dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$, đồng thời H_2O_2 bị phân hủy thành O_2 và H_2O khi pH tăng lên [116, 25]. (2) Tốc độ quá trình phân hủy tăng khi nhiệt độ của phản ứng tăng lên; tuy nhiên, nhiệt độ tăng cũng đồng nghĩa tốc độ phân hủy H_2O_2 thành O_2 và H_2O cũng tăng lên. Sự tạo thành H_2O do quá trình phân hủy H_2O_2 làm nhiệt độ của phản ứng giảm xuống gần bằng nhiệt độ phòng. Vì vậy, nhiệt độ tốt nhất cho phản ứng Fenton là khoảng gần nhiệt độ phòng. (3) Nồng độ của các tác nhân (H_2O_2 và Fe^{2+}) có lẽ được cân nhắc nhiều nhất trong việc thiết kế quá trình xử lý, vì nó sẽ không chỉ quyết định hiệu quả tổng thể của quá trình còn liên quan đến chi phí xử lý. Nồng độ H_2O_2 cung cấp đủ cho phân hủy các chất ô nhiễm là một hàm của nhu cầu oxy hóa học (COD) của nước thải [116]. Tương tự như vậy, tăng nồng độ Fe^{2+} dẫn đến tốc độ phản ứng cao hơn cho đến khi nó đạt đến một nồng độ nhất định mà trên đó tất cả các tốc độ tăng dường như là cận biên [130]. Tuy nhiên, tăng nồng độ Fe^{2+} đồng nghĩa với việc tổng nồng độ của chất

rắn hòa tan cũng tăng lên do đó phải có các bước xử tiếp theo [24]. Thông thường, nồng độ tối ưu được điều chỉnh để đáp ứng mong muốn loại bỏ các chất ô nhiễm cho một loại nước thải cụ thể bằng cách sử dụng các thử nghiệm thực nghiệm và kỹ thuật tối ưu hóa toán học.

Tuy nhiên, phương pháp Fenton cũng tồn tại một số hạn chế: (i) Quá trình phản ứng của phương pháp Fenton thường phức tạp; (ii) pH phải được duy trì trong khoảng 2.8-3.0 để ngăn chặn sự kết tủa của Fe^{2+}/Fe^{3+} do đó cần một lượng lớn axit và kiềm để điều chỉnh pH đến giá trị mong muốn trước và sau phản ứng, dẫn đến quá trình trở nên cồng kềnh và không hiệu quả về mặt kinh tế, khó thu hồi xúc tác; (iii) Cần phải phát triển một xúc tác/hệ xúc tác phù hợp với môi trường trung tính hoặc bazơ yếu. Để khắc phục những hạn chế của phương pháp Fenton truyền thống, các nhà nghiên cứu đã: (i) Kết hợp với các tác nhân kích thích vật lý như ánh sáng, điện, siêu âm; (ii) Thêm các tác nhân tạo phức hoặc các tác nhân oxi hóa khử vào hệ thống phản ứng. Cụ thể, bên cạnh phản ứng Fenton thì các phản ứng giống Fenton cũng được áp dụng trong phân hủy, xử lý kháng sinh. Phản ứng giống Fenton là các phản ứng mà các kim loại khác, như cobalt và đồng, được sử dụng ở trạng thái oxi hóa thấp (phản ứng 1.18). So với phản ứng oxi hóa Fenton, thì các phản ứng oxi hóa giống Fenton có thể thực hiện ở các điều kiện ôn hòa hơn, giới hạn áp dụng rộng hơn, chi phí thấp hơn và chu kỳ chạy được cải thiện hơn, hơn nữa chất xúc tác có thể tái sử dụng dễ dàng và đơn giản.



Ngoài ra, còn có các dạng khác của Fenton như Fenton-quang hóa, Fenton-điện hóa, Fenton-quang-điện hóa, Fenton-siêu âm, Fenton-quang hóa –siêu âm, Fenton – điện hóa – siêu âm, Fenton đồng thể và dị thể, Fenton lai hóa..

1.3.2.2. Fenton – điện hóa và Fenton – quang điện hóa

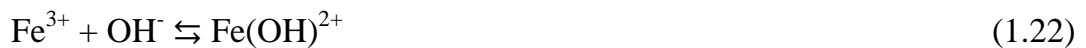
Quá trình Fenton - điện hóa (EF) dựa trên phản ứng Fenton giữa H_2O_2 sinh ra tại chỗ do phản ứng khử hai điện tử bằng oxi hòa tan trong môi trường axit loãng (phương trình 1.19) và ion sắt Fe^{2+} tạo ra gốc hydroxyl tự do trong môi trường lỏng (phương trình 1.20).



Phản ứng Fenton sau đó tạo ra Fe^{2+} từ Fe^{3+} theo phản ứng khử xảy ra tại cực âm (phương trình 1.21):



Như vậy, trong quá trình EF, tác nhân Fenton được tạo ra liên tục và được điều khiển trong hệ điện hóa, dẫn đến sự 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. Như vậy, ưu điểm của Fenton điện hóa: (i) Có thể tạo ra H_2O_2 tại chỗ nên tránh được các nguy cơ liên quan đến quá trình vận chuyển, lưu trữ và xử lý H_2O_2 . (ii) Có khả năng kiểm soát được động học quá trình phân hủy do đó cho phép nghiên cứu được cơ học của quá trình. (iii) Tốc độ phân hủy cao do sự tái sinh liên tục của Fe^{2+} ở cực âm thúc đẩy quá trình sinh ra gốc $\cdot\text{OH}$, tác nhân khơi mào cho quá trình phân hủy. Hơn nữa, Fe^{2+} tái sinh liên tục cũng giúp giảm thiểu lượng bùn thải sinh ra. (iv) Tính khả thi cao của quá trình khoáng hóa tổng thể ở mức chi phí thấp nếu các thông số vận hành được tối ưu. Tuy nhiên, (i) hiệu suất thấp và khó dừng phản ứng là những nhược điểm chung do tính không chọn lọc của $\cdot\text{OH}$. (ii) Một số quá trình chuyển hóa chất ô nhiễm thành các chất độc hại hơn nếu không sử dụng điện cực thích hợp [112]. Ngoài ra, pH của hệ phải giữ ở mức pH 2 để tránh sự kết tủa của Fe^{3+} (phản ứng 1.22 - 1.26) xảy ra trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm dẫn đến giảm nồng độ tác nhân Fenton.



Để khắc phục vấn đề này, hệ Fenton – điện hóa thường được kết hợp với chiếu sáng bằng ánh sáng tia tử ngoại (UVA, với bước sóng $\lambda=315\div 400\text{nm}$). Quá trình

Fenton - điện hóa kết hợp với chiếu sáng bằng đèn UVA được gọi là Fenton –quang điện hóa (PEF). Cường độ và bước sóng của ánh sáng chiếu xạ có ảnh hưởng mạnh đến tốc độ phân hủy các chất ô nhiễm do có thể xúc tiến quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ bằng các phân hủy quang hóa phức chất oxi hóa Fe³⁺ (phương trình 1.27 hoặc 1.28) và tăng tốc độ tái sinh ion sắt (II) từ phản ứng khử quang hóa ion Fe(III) và giảm sự thụ động của điện cực [110].



Các quá trình EF và PEF rất thích hợp trong xử lý nước thải do khả năng sinh ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$ cao, từ đó thúc đẩy phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ. Trong quá trình PEF, các chất ô nhiễm bị phân hủy nhờ tác nhân Fenton trong khối cùng với quá trình oxi hóa xảy ra trên bề mặt điện cực dương. Tuy nhiên, hạn chế của PEF là chi phí năng lượng điện cao cho các đèn UV.

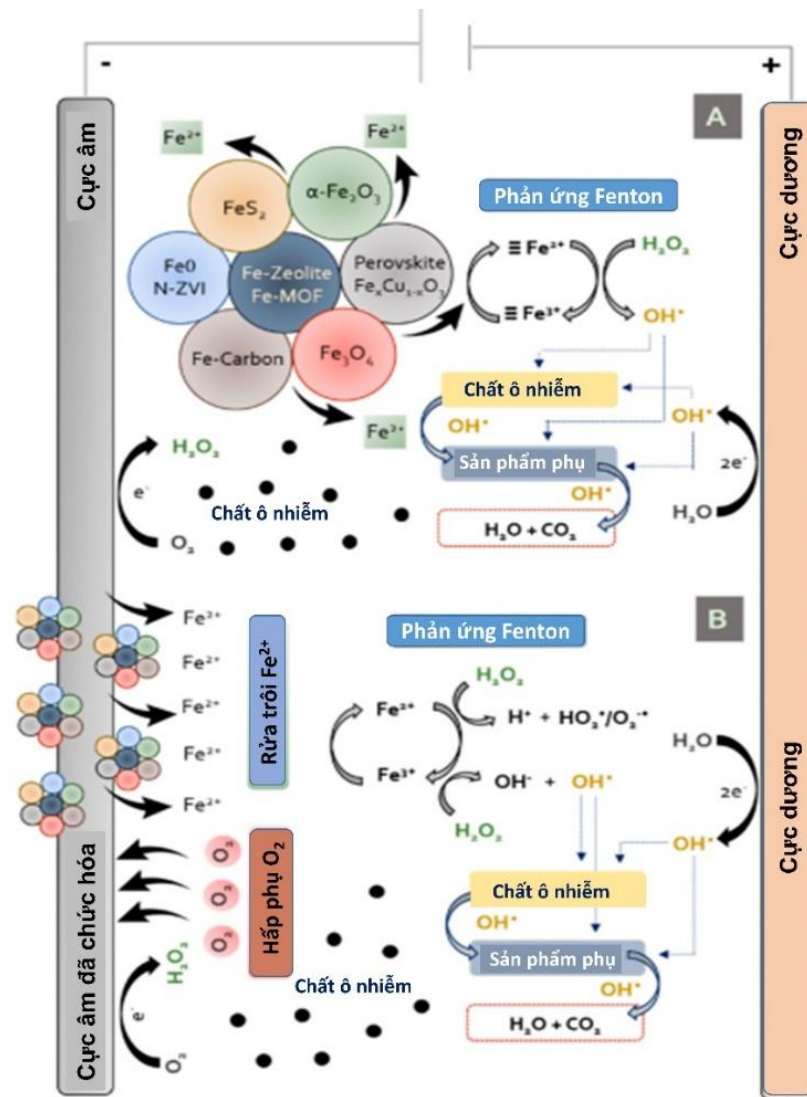
Hình 1.15 là sơ đồ quá trình Fenton-điện hóa dị thể được đưa ra bởi Jessica Meijide và cộng sự (2021) [99]. Có thể thấy, nhóm tác giả đã đưa ra một loạt các xúc tác có chứa sắt. Tại điện cực âm xảy ra quá trình phản ứng với axit tạo ra Fe²⁺. Tại điện cực dương xảy ra quá trình điện hóa H₂O₂ tạo ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$ dưới sự có mặt của Fe²⁺. Gốc tự do tấn công vào các chất ô nhiễm và phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ thành sản phẩm cuối cùng là H₂O và CO₂.

Nhờ quá trình Fenton-điện hóa, nhiều loại kháng sinh đã được phân hủy một cách hiệu quả (bảng 1.5)

**Bảng 1.5. Các kháng sinh phổ biến bị khoáng hóa bởi quá trình
Fenton - điện hóa**

Kháng sinh	Nhóm	WS (mg/mL)	PNEC (g/L)
Cephazolin	Cephalosporin	0,21	2432,48
Chloramphenicol	Chloramphenicol	2,5	186,59
Enoxacin	Fluoroquinone	3,43	94,93
Gentamycin	Aminoglycosides	100	n.a
Levofloxacin	Fluoroquinone	40,4	57,10
Nafcillin	Penicillin	0,017	n.a
Ofloxacin	Fluoroquinone	25	57,10
Sulfamethazine	Sulfonamides	1,5	n.a
Sulfamethoxazole	Sulfonamides	0,61	164,58
Amoxicillin	Penicillin	3,43	489,53
Cephalexin	Cephalosporin	10	228,73
Ciprofloxacin	Fluoroquinone	30	77,02
Sulfamethizole	Sulfonamides	0,10	n.a
Tetracycline	Tetracyclines	3,87	460,38

WS: khả năng hòa tan trong nước (giá trị thu được từ PubChem@databazo), PNEC: dự đoán các nồng độ không tác động bằng mô hình Daphnia Magna ($\mu\text{g/L}$) [29]



Hình 1.15. Sơ đồ quá trình Fenton-điện hóa dị thể xảy ra trong môi trường axit [99]

1.3.2.3. Fenton quang hóa

Dưới các điều kiện bình thường (trong bóng tối), sự tích tụ của Fe^{3+} và phức chất của Fe^{3+} với các loại carboxylate từ quá trình phân hủy chất hữu cơ dẫn đến giảm tốc độ phân hủy của phản ứng Fenton [116]. Tuy nhiên, tốc độ phản ứng có thể tăng đáng kể với sự có mặt của bức xạ (UV, ánh sáng nhìn thấy) bởi vì phức sắt (Fe^{3+}) có tính chất quang hóa của nên sự có mặt của bức xạ có thể kích thích chuyển điện tích từ phối tử sang kim loại, và sự hình thành của các phức chất với các nhóm carboxylate và polycarboxylate khác nhau thể hiện tính chất quang hóa như chỉ ra trong phương trình 1.29÷1.30 [95, 116].



Trong phản ứng Fenton-quang hóa, việc 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 và các nguy cơ tiềm ẩn. Phản ứng Fenton-quang hóa cũng giúp giảm mạng lượng bùn thải sắt và làm gia tăng sự phân hủy H_2O_2 [27].

Mặc dù phản ứng Fenton và Fenton-quang hóa đã chứng minh hiệu quả trong việc loại bỏ các chất hữu cơ phức tạp nhưng phương pháp này cũng tồn tại một số nhược điểm liên quan đến việc nâng cấp hệ thống từ nhà máy thử nghiệm [138]. Hơn nữa, quá trình xử lý đòi hỏi phải duy trì ở môi trường axit để tránh kết tủa sắt do đó (1) quá trình xử lý dòng ra đòi hỏi phải sử dụng các tác nhân axit và bazơ dẫn đến tăng chi phí cho quá trình xử lý; (2) ăn mòn các thiết bị do axit, bazơ. Vì vậy, nghiên cứu các quá trình Fenton, Fenton – quang hóa thực hiện ở điều kiện trung tính hoặc điều kiện trung lập mà vẫn đạt hiệu quả tương đương được tiến hành [34]. Trong trường hợp này, việc sử dụng các axit hữu cơ đã được mô tả như một giải pháp hiệu quả để tránh pH axit, vì những phức chất dạng này của sắt tan dễ hơn khi tính axit giảm. Các phối tử hữu cơ điển hình sử dụng để tăng cường phản ứng Fenton là axit oxalic, axit citric, trong đó axit oxalic cho phép hình thành lên các phức chất với sắt mạnh, ổn định và có thể tan, tránh các hợp chất hữu cơ và vô cơ trong dòng thải cô lập chất xúc tác. Hơn nữa, những phức chất này có có năng suất lượng tử cao hơn nhiều so với phức chất sắt-nước và có thể sử dụng phản quang phổ bức xạ mặt trời tại bước sóng cao hơn (580 nm) [97, 120, 121]. Ở đây, một sự thay thế quá trình Fenton truyền thống/Fenton-quang hóa cho quá trình oxi hóa chất hữu cơ sử dụng các phức chất ferrioxalate trong dung dịch.

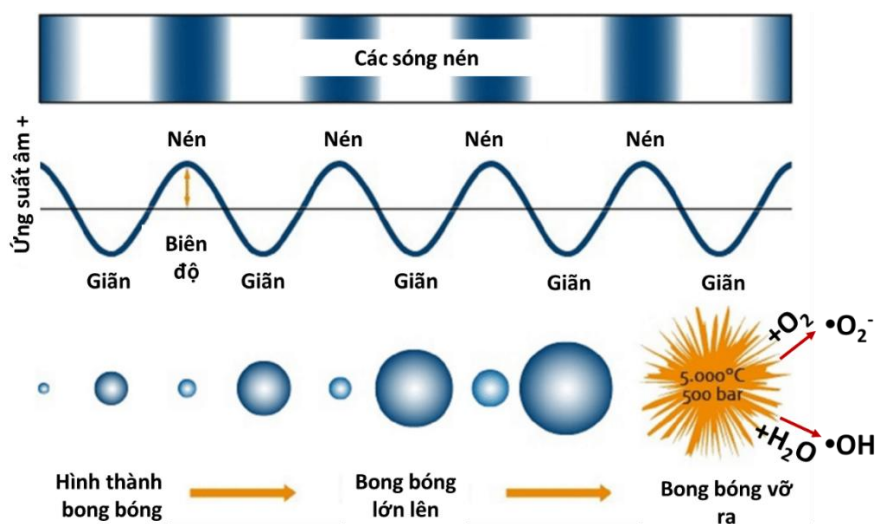
1.3.2.4. Phương pháp Fenton – siêu âm và quang - Fenton - siêu âm

a. Fenton – siêu âm

Siêu âm là ứng suất âm tuần hoàn có tần số lớn hơn giới hạn trên của thính giác con người, khoảng 20 kHz [82]. Siêu âm thường được sử dụng trong y học, để làm sạch và loại bỏ rỉ sét. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, siêu âm được ứng

dụng nhiều trong xử lý bùn thải, nước thải. Quá trình xử lý bùn thải, nước thải bằng sóng siêu âm là một quá trình phân hủy các hợp chất độc hại và các chất hữu cơ khó phân hủy như hợp chất halogen, thuốc nhuộm, kháng sinh...thành các dạng đơn giản hơn. Quá trình này là một chuỗi các phản ứng oxy hóa được khơi mào bởi các gốc tự do như hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), hydrogen ($\cdot\text{H}$), hydroperoxide ($\text{HO}\cdot_2$), hydrogen peroxide (H_2O_2), các gốc sinh ra nhờ sóng siêu âm (phương trình 1.31÷1.35). Cơ chế của quá trình tạo ra các gốc tự do (Hình 1.16) được giải thích như sau:

Sóng siêu âm lan truyền trong môi trường theo chu kỳ nén và giãn. Tại các vùng giãn (những vùng có áp suất thấp do áp suất âm quá lớn), các bọt khí nhỏ (chứa chất lỏng bay hơi và khí hòa tan trong chất lỏng) được hình thành. Khi các sóng lan truyền, các bọt khí dao động dưới ảnh hưởng của áp lực dương, do đó các bọt khí này va chạm vào nhau tạo thành các bọt khí có kích thước lớn hơn. Các bọt khí lớn dần cho đến khi đạt kích thước tối đa và bị vỡ ra sinh ra nhiệt độ cao (5000°C) và áp suất cao (500 bar) trong lòng chất lỏng. Ở nhiệt độ và áp suất này, các phân tử H_2O và O_2 trong khối chất lỏng bị kích thích và tạo ra các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ và $\text{O}_2\cdot^-$ [73].

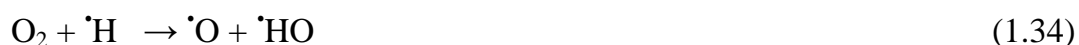


Hình 1.16. Cơ chế hình thành gốc tự do nhờ sóng siêu âm [142]

Sóng siêu âm được ứng dụng nhiều trong xử lý nước thải, bùn thải do [10]: (1) Có khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ bền trong bùn thải, nước thải với hiệu suất cao do đó giúp rút ngắn thời gian lưu, tiết kiệm được chi phí; (2) Không tạo ra

chất thải thứ cấp. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của siêu âm trong xử lý môi trường là: (1) Khó triển khai trong thực tế do giá thành cao, kỹ thuật đòi hỏi phức tạp, thiết bị quy mô công nghiệp khó đáp ứng; (2) Tiêu tốn năng lượng lớn; (3) Quá trình phân hủy một số chất có hiệu suất thấp nếu chỉ sử dụng siêu âm.

Do đó cần kết hợp sóng siêu âm với các phương pháp khác như quang, Fenton, điện hóa... để nâng cao hiệu quả xử lý. Sự kết hợp của siêu âm với Fenton đã chứng minh là có hiệu quả trong việc xử lý nước thải bằng cách loại bỏ một loạt các chất ô nhiễm. Hơn nữa, 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 (phương trình 1.36÷1.37). H_2O_2 được tái tổ hợp theo phương trình 1.35 do đó thúc đẩy các phản ứng Fenton (phương trình 1.36 và 1.37) xảy ra mạnh hơn dẫn đến lượng gốc tự do khơi mào cho quá trình phân hủy tăng.



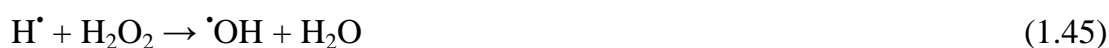
Bức xạ siêu âm giúp giảm yêu cầu về lượng thuốc thử hóa học và khắc phục những hạn chế của các phản ứng trong quá trình Fenton [23].

Nhìn chung, chi phí của các quy trình siêu âm kết hợp, chẳng hạn như Fenton siêu âm và quang-Fenton-siêu âm, thấp hơn so với các quy trình oxy hóa nâng cao hoặc kết hợp khác, chẳng hạn như quá trình ozon hóa, peroxone (O_3/H_2O_2) và UV/ H_2O_2 . Tuy nhiên, cũng giống như quá trình siêu âm, Fenton – siêu âm khó áp dụng ở quy mô công nghiệp do chi phí cho thiết bị lớn do đó tính kinh tế và tính khả thi về mặt thương mại cần được xem xét.

b. 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 đồng thời của các phản ứng Fenton, quá trình siêu âm và quá trình quang phân trong xử lý cách thành phần ô nhiễm trong nước. Siêu âm giúp phân hủy phân tử nước thành gốc hydroxyl và nguyên tử H (phương trình 1.31), tuy nhiên, sự tái tổ hợp cũng xảy ra mạnh, trong khi đó tia UV giúp chuyển đổi hydro peroxide được tạo ra bằng cách tái tổ hợp các gốc hydroxyl và từ đó làm tăng lượng $\cdot\text{OH}$. Việc kết hợp siêu âm và ánh sáng tia cực tím với tác nhân Fenton giúp tăng cường đáng kể việc sản xuất các gốc hydroxyl trong hệ thống nước, đồng thời phức trung gian được hình thành do phản ứng của Fe^{3+} với H_2O_2 trong phản ứng Fenton có thể bị khử thành Fe^{2+} nhờ cách siêu âm và ánh sáng [24] (phương trình phản ứng 1.38 ÷ 1.46).



Quá trình Fenton siêu âm có sự hỗ trợ của tia cực tím cần ít hóa chất hơn hơn quá trình Fenton cổ điển, đồng thời yêu cầu lượng xúc tác thấp do đó tạo ra lượng bùn nhỏ. Quy trình Fenton cải tiến với quy trình siêu âm được hỗ trợ bởi tia cực tím nhằm đẩy nhanh quá trình hình thành gốc hydroxyl, giảm thiểu nhu cầu sử dụng hóa chất bổ sung, để giảm thiểu và tối ưu hóa thời gian phản ứng và hình thành phức chất trung gian do phản ứng của Fe^{3+} với H_2O_2 trong phản ứng Fenton có thể bị khử thành Fe^{2+} nhờ siêu âm và quang hóa. Hơn nữa, phản ứng cũng dừng khi quá trình chuyển hóa ion sắt (II) thành ion sắt (III) hoàn thành. Quá trình SPF làm giảm lượng ion sắt có trong nước được xử lý, và đây là rất quan trọng theo quan điểm công nghiệp. Tuy nhiên, hạn chế của SPF là tiêu thụ năng lượng nhiều hơn so với

Fenton – siêu âm [52]. Hệ Fenton/siêu âm và Fenton-quang siêu âm được sử dụng phân hủy nhiều chất ô nhiễm hơn (bảng 1.6).

Bảng 1.6. Quá trình phân hủy bằng Fenton- siêu âm và quang - Fenton - siêu âm

Chất ô nhiễm	Điều kiện áp dụng	Hiệu suất xử lý	TLTK
Azure-B	SPF, [Azure-B] = $1.33 \cdot 10^{-4}$ mol/L; pH = 2.1; [Fe ³⁺] = $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; H ₂ O ₂ = 0.5 mL; tần số = 40 kHz.	k = $4,39 \cdot 10^3$ s ⁻¹	[151]
Nitrobenzene	[20] = (10 mg/L; 20 kHz; t 25 °C; pH 7; 10 mM H ₂ O ₂ ; 10 phút siêu âm; 1,0 g/L xúc tác α-Fe ₂ O ₃).	H ≈ 100% k = 0,58 min ⁻¹	[54]
Metronidazole (MTZ)	30 °C, 1mM S ₂ O ₈ ²⁻ , 90 phút, pH=3, [H ₂ O ₂] = 60 mmol/L, [Fe ²⁺] = 3 mmol/L.	H=97%	[16]
Thuốc nhuộm reactive blue 19	Cường độ siêu âm 2, 4, 6 and 8 W/cm ² ; nồng độ RB19 15, 25, 50 and 75 mg/L; pH=3.5; [FeSO ₄] = 3 mg/L; H ₂ O ₂ 0,5 mM; 30 phút	55%	[136]

1.3.2.4. So sánh một số phương pháp Fenton trong xử lý kháng sinh

So sánh khả năng ứng dụng (điều kiện thí nghiệm, hiệu quả xử lý, các hạn chế) của các phương pháp xử lý kháng sinh được tổng hợp trong bảng 1.7.

Như vậy, qua phân tích khả năng ứng dụng của các phương pháp loại bỏ/phân hủy kháng sinh trong nước, nghiên cứu này lựa chọn phương pháp Fenton - siêu âm và quang – Fenton – siêu âm để phân hủy kháng sinh CIP trong nước. Kết quả thực nghiệm đã chứng minh phương pháp này mang lại hiệu quả xử lý kháng sinh cao nhất. Hơn nữa, vật liệu sử dụng làm tác nhân Fenton có giá thành thấp do tận dụng được nguồn phế phụ phẩm từ ngành nông, công nghiệp. Bên cạnh đó, phương pháp chế tạo vật liệu đơn giản, có khả năng áp dụng ở quy mô lớn.

Bảng 1.7. So sánh các phương pháp Fenton trong xử lý kháng sinh

TT	Phương pháp	Điều kiện thí nghiệm	Các hạn chế	Ứng dụng	TLTK
1	Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Các chất xúc tác Fenton điển hình là FeSO₄, Fe (0), FeOCl v.v. - Thực hiện trong môi trường axit: pH = 2,8 ÷ 3,5; - Có mặt H₂O₂ trong quá trình phản ứng. 	<ul style="list-style-type: none"> - Quá trình phản ứng của phương pháp Fenton thường phức tạp; - pH phải được duy trì trong khoảng 2,8-3,0 để ngăn chặn sự kết tủa của Fe²⁺/Fe³⁺ do đó cần một lượng lớn axit và kiềm để điều chỉnh pH đến giá trị mong muốn trước và sau phản ứng, dẫn đến quá trình trở nên cồng kềnh và không hiệu quả về mặt kinh tế, khó thu hồi xúc tác; - Cần phải phát triển một xúc tác/hệ xúc tác phù hợp với môi trường trung tính hoặc bazơ yếu. - Cần bổ sung thêm H₂O₂, một tác nhân chi phí cao. 	<ul style="list-style-type: none"> - Phân hủy sulfathiazole: C_{(FeSO₄)0} = 0,15 mmol/L, C_{(H₂O₂)0} = 2,0 mmol/L, pH = 3,35–3,45; 	[56, 202, 211]

2	Fenton – điện hóa	<ul style="list-style-type: none"> - Quá trình Fenton điện hóa có 2 loại: (1) Fe^{2+} được thêm vào quá trình Fenton-điện hóa từ bên ngoài, trong khi H_2O_2 tự sinh ra trong hệ; (2) Fe^{2+} sinh ra trong hệ do quá trình điện hóa anode, trong khi H_2O_2 được bổ sung từ bên ngoài. - Thực hiện trong môi trường axit mạnh: pH=2,8÷3.5; - Dòng điện áp dụng: tùy theo chất ô nhiễm cần xử lý, dòng điện nằm trong khoảng 50 mA ÷ 50 A. 	<ul style="list-style-type: none"> - Hiệu suất thấp và khó dừng phản ứng là những nhược điểm chung do tính không chọn lọc của $\cdot OH$. - Một số quá trình chuyển hóa chất ô nhiễm thành các chất độc hại hơn nếu không sử dụng điện cực thích hợp. 	<p>Loại bỏ 98,11% amoxicillin: thời gian điện phân 30 phút, nồng độ H_2O_2 là 30 ppm, cường độ dòng điện 2 A, nồng độ amoxicillin 20 ppm và pH 3.</p>	[106, 198, 210, 183]
3	Fenton – quang hóa	<ul style="list-style-type: none"> - Xúc tác phổ biến: cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$), phức sắt oxalate, Fe-CuBDC@Fe_3O_4; - Thực hiện trong môi trường pH=4-6; - Cần bổ sung H_2O_2 với tỷ lệ $Fe^{2+}/H_2O_2 = 1:1$; 	<ul style="list-style-type: none"> - Cần nâng cấp hệ thống từ nhà máy thử nghiệm. - Quá trình xử lý đòi hỏi phải duy trì ở môi trường axit để tránh kết tủa sắt và việc phục hồi thêm do đó quá trình xử lý ở dòng ra đòi hỏi phải sử dụng các tác nhân axit và bazơ dẫn đến tăng chi phí cho quá trình xử lý. 	<p>Phân hủy 90% levofloxacin bằng vật liệu sắt oxit (Fe^{3+}/Fe^{2+}) phủ trên tấm thủy tinh có đường kính lỗ xốp là 400 nm: nồng độ LEVO 20 μM; nồng độ H_2O_2 là 10 mM; thời gian phân hủy là 90 phút.</p>	[113, 205]

			- Những khó khăn khác có thể phát sinh do sự ăn mòn các thiết bị.		
4	Fenton – siêu âm	<ul style="list-style-type: none"> - Chất xúc tác thường dùng: FeSO₄, Fe₃O₄, FeMnO₃, n-Fe₂O₃/sodium percarbonate, - Thực hiện trong môi trường axit mạnh: pH = 2÷3,5 - Cần bổ sung H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Khó triển khai trong thực tế do giá thành cao, kỹ thuật đòi hỏi phức tạp, thiết bị quy mô công nghiệp khó đáp ứng; - Tiêu tốn năng lượng lớn. - Tạo ra lượng bùn thải lớn. 	<ul style="list-style-type: none"> - Phân hủy 88,36% tetracycline bằng Fe₃O₄: tại pH = 3, nồng độ hydrogen peroxide = 5 mM, liều lượng xúc tác = 500 mg/L, năng lượng siêu âm = 500 watt và thời gian phân hủy = 120 min. - Phân hủy 90% cephalixin bằng FeSO₄: tại pH 3, nồng độ H₂O₂ = 60 mg/L, nồng độ Fe²⁺ = 8 mg/L, nồng độ cephalixin = 50 mg/L, và thời gian phản ứng = 60 min. - Loại bỏ 93,1% tetracycline sử dụng xúc 	[94, 196, 208]
					[53]

				tác nano-pyrite: tại pH 3.0, TC 8.0 mg/L, hydrogen peroxide 4.0 mM, năng lượng siêu âm 40 W, liều lượng nano-pyrite 1.0 g/L, và thời gian phản ứng 20 phút.	
5	Quang – Fenton – siêu âm (SPF)	<ul style="list-style-type: none"> - Xúc tác thường sử dụng: Fe₂O₃, hạt nano sắt hóa trị 0, LaFeO₃ perovskite, - Khoảng pH hiệu quả: pH=2÷4, tuy nhiên có thể mở rộng khoảng pH nhờ thay đổi vật liệu xúc tác. - Thời gian xử lý ngắn, hiệu suất phân hủy cao. - Có thể tạo ra H₂O₂ tại chỗ nên không cần bổ sung thêm từ ngoài. 	Tiêu thụ năng lượng nhiều hơn so với Fenton – siêu âm.	Phân hủy 91,3% cirpofloxacin bằng vật liệu bùn đỏ/than trấu: pH=5, nồng độ CIP = 20 mg/L; năng lượng siêu âm 400W, liều lượng xúc tác 1,0 g/L; thời gian phân hủy 180 phút.	[69, 185, 195, 207]

CHƯƠNG 2

ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Bùn đỏ

Bùn đỏ trong nghiên cứu thu được tại nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai, Lâm Đồng với hàm lượng rắn khoảng 45,6%. Theo nghiên cứu của tác giả Lưu Đức Hải (2014), bùn đỏ chứa chủ yếu là các khoáng không tan trong quặng Bauxite như hematite (Fe_2O_3), gibbsite (Al_2O_3), quartz (SiO_2), v.v với hàm lượng như chỉ ra trong bảng 2.1 [186]. Có thể thấy, hàm lượng Fe_2O_3 trong bùn đỏ thu tại nhà máy Tân Rai cao (46,41%) nên phù hợp để làm nguyên liệu đầu chế tạo vật liệu xúc tác Fenton.

Trong nghiên cứu này, mẫu bùn đỏ thu được được sấy khô, nghiền nhỏ, sau đó mang đo để xác định thành phần nguyên tố chủ yếu trong bùn đỏ thô theo phương pháp ICP-MS tại trung tâm Quan trắc Môi trường, Thái Nguyên.

Bảng 2.1. Thành phần hóa học chủ yếu của bùn đỏ tại nhà máy sản xuất alumin Tân Rai

Hợp chất	Đơn vị tính	Hàm lượng
Fe_2O_3	%	46,41
Al_2O_3	%	16,91
SiO_2	%	6,62
TiO_2	%	5,48
Na_2O	%	5,06
CaO	%	4,48
La	mg/kg	5,31
V	mg/kg	6035
Ce	mg/kg	11,4
Mn	mg/kg	5728,8
Ni	mg/kg	1627,8
Zn	mg/kg	279,0
Cr	mg/kg	1931,2

2.1.2. Trấu

Trấu được thu thập tại nhà máy xay xát gạo trên địa bàn thành phố Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên. Mẫu trấu thu thập về được rửa sạch, sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ, sau đó đem xác định thành phần hóa học cellulose và hemicellulose theo phương pháp Chesson–Datta [199] , trong khi lignin được xác định trên máy UV-Vis (Hitachi UH 5300), và silica được xác định trên máy AAS (PerkinElmer PinAAcle 900T) [179]. Kết quả được đưa ra trong bảng 2.2.

TT	Thành phần	Công thức phân tử	% Khối lượng
1	Cellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$	26-35
2	Lignin	Gồm monome chính (a) coniferyl alcohol, (b) sinapyl alcohol, và p-coumaryl alcohol.	25-30
3	Hemicellulose	Gồm một số thành phần như xylan, glucuronoxylan, arabinoxylan, glucomannan, and xyloglucan.	18-22
4	Silic dioxide	SiO_2	20%

Có thể thấy, hàm lượng C hữu cơ và thành phần SiO_2 chiếm tỉ lệ lớn trong vỏ trấu, do đó vỏ trấu được coi là nguyên liệu đầu vào tốt cho chế tạo than trấu với thành phần chính là C và SiO_2 .

2.1.3. Mẫu nước nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, mẫu nước nghiên cứu được sử dụng là mẫu nước nhân tạo nhiễm kháng sinh ciprofloxacin (CIP) được chuẩn bị tại phòng thí nghiệm như sau: Cân 0,25 g CIP cho vào bình định mức dung tích 500 mL, sau đó thêm nước cất vào đến vạch định mức. Đậy nắp và lắc đều, thu được dung dịch chuẩn CIP với nồng độ là 500 mg/L. Các dung dịch CIP có nồng độ nhỏ hơn được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn này.

2.2. Nội dung nghiên cứu

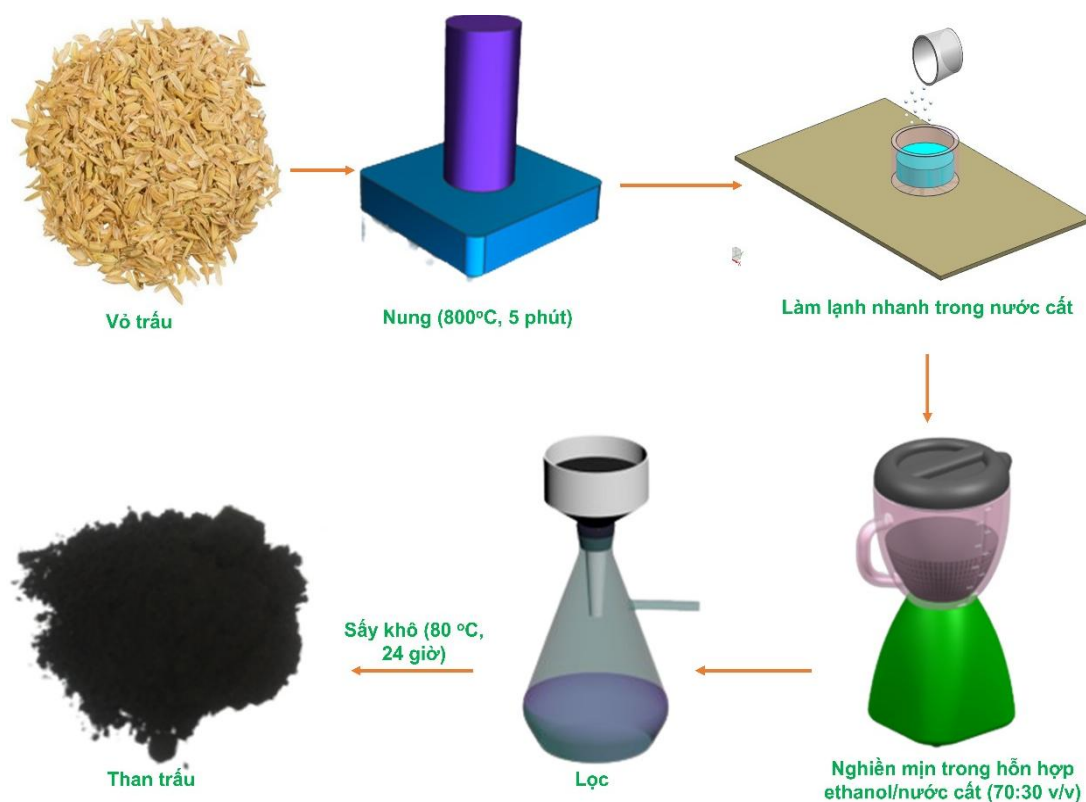
2.2.1. Chế tạo vật liệu

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

a.. Chế tạo than trấu

Vỏ trấu thu thập tại nhà máy xay xát trên địa bàn thành phố Thái Nguyên được rửa sạch bằng nước cất và phơi khô trước khi tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

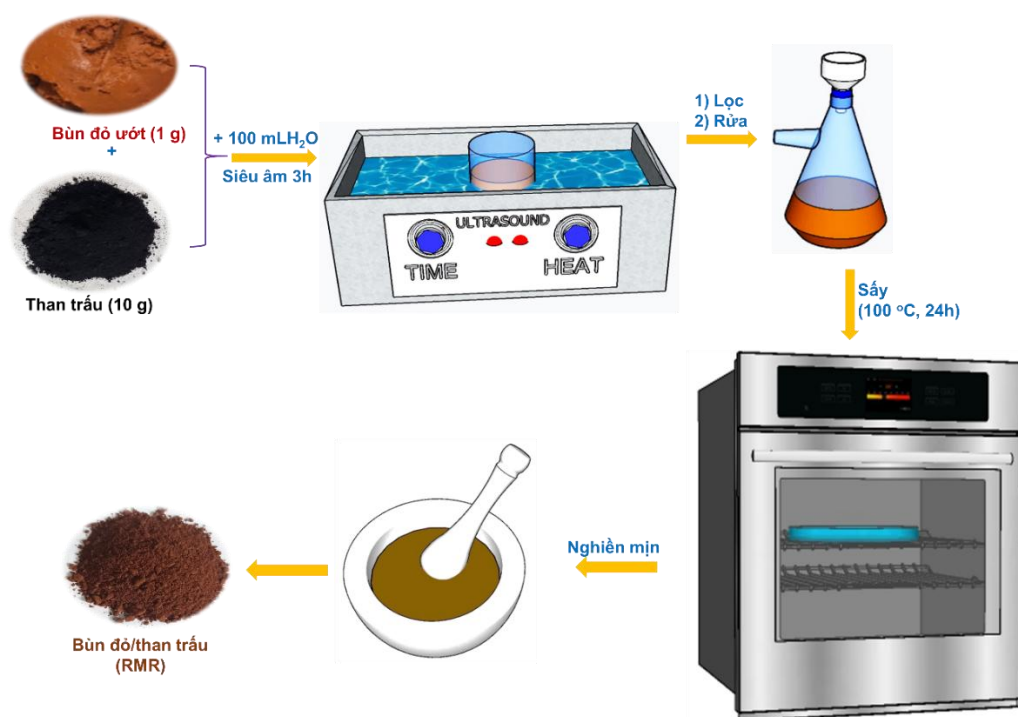
Than trấu (RHC) được chế tạo theo nghiên cứu của nghiên cứu sinh và cộng sự như chỉ ra trong sơ đồ hình 2.2. Đầu tiên, vỏ trấu sạch được nung trong lò ở nhiệt độ 800 °C trong 5 phút. Sau đó, than trấu được làm lạnh nhanh bằng nước trước khi tiếp tục được nghiền trong hỗn hợp ethanol/nước (70/30 v/v) thu được bột mịn. Cuối cùng, bột than trấu được sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 24h và được làm nguội, lưu giữ trong các bình kín để sử dụng cho thí nghiệm tiếp theo.



Hình 2.2. Sơ đồ chế tạo than trấu

b. Chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và than trấu

Vật liệu từ bùn đỏ và than trấu (RMR) được chế tạo theo nghiên cứu của nghiên cứu sinh và cộng sự (sơ đồ trong hình 2.3). Than trấu và bùn đỏ ướt theo các tỉ lệ 1:10 (theo khối lượng) được thêm vào 100 mL nước cất, hỗn hợp sau đó đem rung siêu âm trong 3 giờ trước khi được lọc và rửa sạch bằng nước cất cho đến pH=7, sau đó sấy khô tại 100 °C trong 24h. Vật liệu thu được sau đó được nghiền nhẹ bằng cối mã nã, kí hiệu RMR, để trong tủ hút ẩm đến khi sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

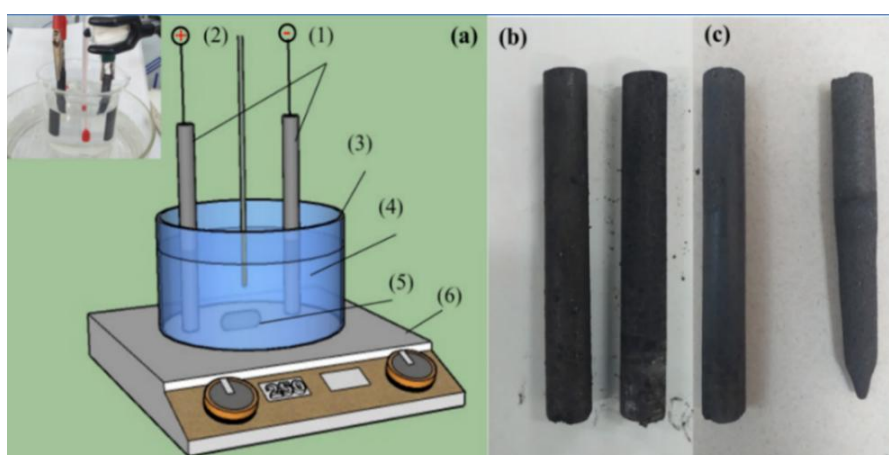


Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo vật liệu bùn đỏ/than trấu (RMR)

2.2.1.2. Chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và graphene

a. Chế tạo graphene

Graphene được chế tạo làm vật liệu so sánh để đánh giá hiệu quả của vật liệu chế tạo từ bùn đỏ và graphene. Graphene được bóc tách từ thanh graphite theo phương pháp điện hóa theo nghiên cứu đã được công bố của nghiên cứu sinh và cộng sự [108]. Sơ đồ chế tạo được đưa ra trong hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu graphene [108]

Một thanh graphite được sử dụng làm anode trong khi một thanh graphite khác được dùng làm cathode, khoảng cách giữa 2 điện cực là 5 cm, trong khi khoảng cách giữa điện cực và thành bình là 2 cm. Các điện cực được nhúng trong 500 mL dung dịch chất điện ly (cách đáy bình khoảng 2 cm) có chứa các dung dịch NH_4NO_3 5%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5% và KOH 7 % (với tỉ lệ 1:1:2 v/v/v) trước khi được đặt trên máy khuấy từ. Sau đó, hệ được nối với dòng điện có hiệu điện thế 39,9 V và cường độ dòng điện 2,75A trong 30 phút. Dưới ảnh hưởng của dòng một chiều, các anode graphite bị bóc tách trong dung dịch. Vật liệu thu được được lọc, rửa bằng nước cất đến pH=7 trước khi sấy khô ở 80 °C trong 48 giờ thu được các tấm graphene nano được chức hóa.

b. Chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và graphene

Hai thanh graphite được sử dụng làm hai điện cực (khoảng cách bố trí như trong mục 2.2.1.2a) được nhúng vào trong cốc thủy tinh có chứa 10 g bùn đỏ ướt và 500 mL nước cất. Sau đó, 50 mL dung dịch NH_4NO_3 5% được thêm vào trước khi hai điện cực được nối với dòng điện một chiều có hiệu điện thế 39,9V, dòng điện 2,75A trong 3 giờ. Graphene được bóc tách tại điện cực trong dung dịch điện ly là bùn đỏ. Vật liệu thu được (kí hiệu RMG) được lọc, rửa sạch bằng nước cất cho đến pH =7, trước khi được sấy khô tại 80 °C trong 48h, sau đó được nghiền nhỏ bằng cối mã nã và giữ trong bình kín cho các thí nghiệm tiếp theo. Sơ đồ quá trình chế tạo vật liệu RMG được đưa ra trong hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ chế tạo vật liệu bùn đỏ/graphene (RMG)

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

2.2.2.1. Xây dựng đường chuẩn của CIP

Để dựng đường chuẩn của CIP ta tiến hành như sau:

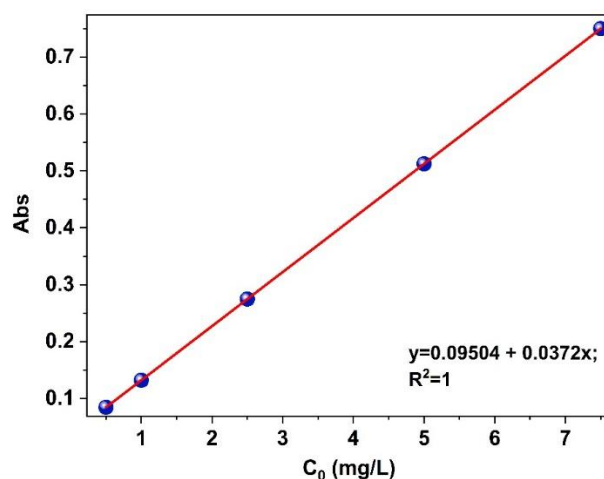
(1) Pha một loạt dung dịch chuẩn CIP có nồng độ C tăng dần từ 0,5 mg/L đến 7,5 mg/L. Các dung dịch chuẩn phải có cùng điều kiện như dung dịch cần xác định;

(2) Đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch chuẩn CIP tại bước sóng $\lambda=270$ nm trên máy quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-Vis UH5300. Kết quả được đưa ra trong bảng 2.3.

(3) Dựng đồ thị $A = f(C)$ với trục x là giá trị của C, trục y là giá trị của A (hình 2.6), từ đó thu được phương trình đường chuẩn của CIP: $y = 0,095x - 0,0372$ (với $R^2 = 0,9999$);

Bảng 2.3. Các thông số lập đường chuẩn CIP trên máy UV-Vis

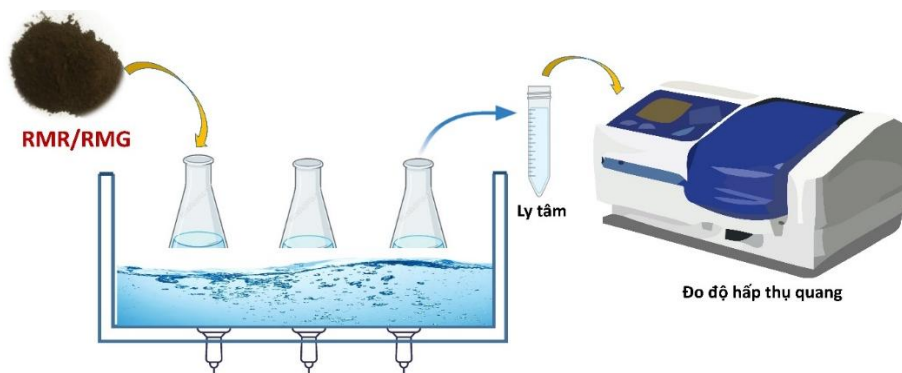
C (mg/L)	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5
A (Abs)	0,0847	0,1322	0,2748	0,5124	0,7500



Hình 2.6. Đường chuẩn của dung dịch CIP

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

Các thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố (vật liệu, pH, nồng độ đầu, thời gian, liều lượng vật liệu, nhiệt độ, khả năng tái sử dụng của vật liệu) đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp Fenton - siêu âm (SF) với RMR và RMG là tác nhân Fenton được trình bày trong sơ đồ chung ở hình 2.7. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần.



Hình 2.7. Sơ đồ thí nghiệm phân hủy CIP bằng Fenton – siêu âm với xúc tác RMR hoặc RMG

a. Ảnh hưởng của vật liệu đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SF

0,15 g bùn đỏ, than trâu, RMR hoặc bùn đỏ, graphene, RMG lần lượt được thêm vào 3 bình tam giác có chứa 150 mL dung dịch CIP có nồng độ đầu là 20 mg/L, pH = 5,2 (là pH của dung dịch CIP gốc). Các bình này sau đó được đặt trực

tiếp trong bể siêu âm (với kích thước dài x rộng x cao x dày là 36 x 66 x 15 x 9 cm) với tần số 40 kHz, công suất 600 W, nhiệt độ duy trì ở 40 °C trong 180 phút. Cứ sau 30 phút, 10 mL dung dịch được lấy ra và đem ly tâm ở 6000 vòng/phút trong 10 phút để loại bỏ hết vật liệu. Dung dịch thu được được đem đo độ hấp thụ quang (Abs), sau đó thay vào đường chuẩn của CIP để tính ra nồng độ CIP còn lại sau quá trình phân hủy. Phần dung dịch và vật liệu còn lại sau mỗi lần ly tâm được đổ lại bình để tiếp tục thí nghiệm.

b. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SF

0,15 g vật liệu RMR hoặc RMG được thêm vào các bình chứa 150 mL dung dịch CIP ở các giá trị pH lần lượt là 3, 5, 7, 9 và 11 (giá trị pH được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M), nồng độ đầu là 20 mg/L. Sau đó, các bình được đặt trong bể siêu âm với tần số 40 kHz, công suất 600 W, nhiệt độ duy trì ở 40 °C trong 180 phút. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.2.3.2 a.

c. Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SF

Cho 150 mL dung dịch CIP có nồng độ đầu lần lượt là 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L và 100 mg/L; pH tối ưu vào các bình tam giác. Sau đó thêm vào mỗi bình 0,15 g vật liệu RMR hoặc RMG và đặt các bình tam giác vào trong bể siêu âm ở cùng tần số, công suất và nhiệt độ. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.2.3.2 a.

d. Ảnh hưởng của khối lượng (liều lượng) vật liệu đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SF

Cân 0,03 g; 0,06 g; 0,09 g; 0,12 g; 0,15 g và 0,18 g vật liệu RMR hoặc RMG cho vào bình tam giác có chứa 150 mL dung dịch CIP với nồng độ đầu là 20 mg/L, pH tối ưu. Sau đó, các bình được đặt trong các bể siêu âm với cùng điều kiện. Các bước tiếp theo thực hiện như trong phần 2.4.2.1. Liều lượng vật liệu là khối lượng vật liệu sử dụng cho 1000 mL dung dịch. Như vậy, liều lượng vật liệu tương ứng trong các thí nghiệm sẽ là 0,2 g/L; 0,4 g/L; 0,6 g/L; 0,8 g/L; 1,0 g/L và 1,2 g/L.

e. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SF

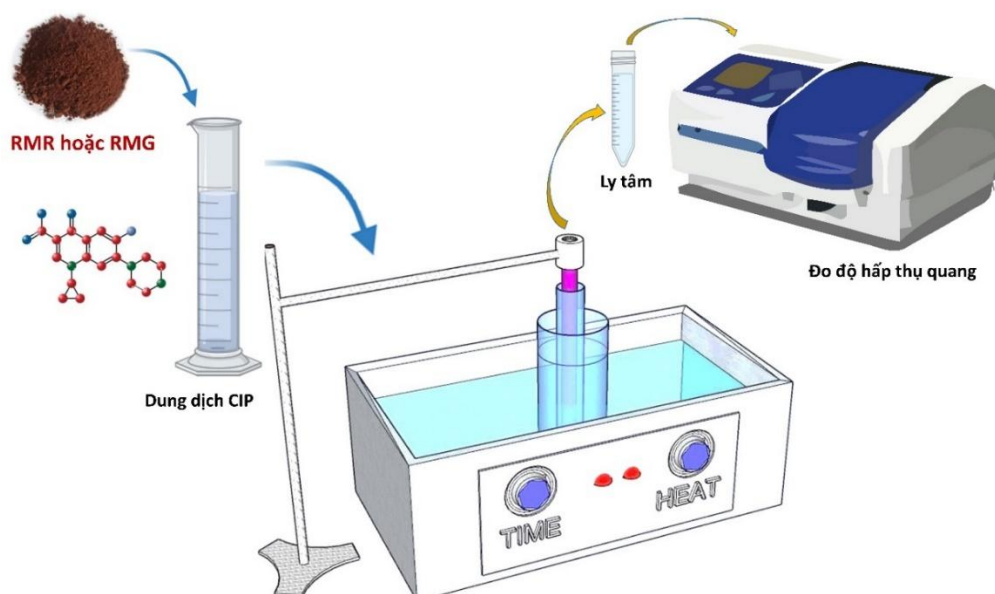
Cân 0,15 g vật liệu RMR cho vào các bình tam giác có chứa 150 mL dung dịch CIP 20 mg/L và pH tối ưu. Sau đó, các bình được đặt vào bể siêu âm và gia nhiệt ở nhiệt độ 30 °C, 40 °C và 50 °C trong 3 giờ. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.2.3.2 a.

f. Khảo sát khả năng tái sử dụng (độ bền) của vật liệu trong quá trình xử lý CIP bằng SF với vật liệu

Cân 0,15 g vật liệu cho vào 150 mL dung dịch CIP với nồng độ đầu CIP 20 mg/L và pH tối ưu. Các bình sau đó được đặt vào bể siêu âm trong 3 giờ với điều kiện siêu âm như các thí nghiệm trên. Sau 30 phút, lấy 10 mL dung dịch đem ly tâm để loại bỏ vật liệu trước khi đo Abs, từ đó tính ra nồng độ CIP còn lại sau xử lý bằng cách thay giá trị Abs vào đường chuẩn. Vật liệu sau đó thu lại bằng cách lọc, rửa nhiều lần với nước cất và đem sấy ở 80 °C trong 24 giờ trước khi tái sử dụng lần 2. Quy trình tiếp tục cho đến lần tái sử dụng thứ 5.

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

Các thí nghiệm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý CIP bằng quang – Fenton – siêu âm (SPF) với vật liệu xúc tác RMR hoặc RMG được trình bày trong sơ đồ chung ở hình 2.8.



Hình 2.8. Sơ đồ quá trình xử lý kháng sinh CIP bằng SPF với RMR hoặc RMG

a. Ảnh hưởng của vật liệu đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SPF

0,35 g bùn đỏ, than trâu, RMR hoặc bùn đỏ, graphene, RMG lần lượt được thêm vào các ống đong thủy tinh dung tích 500 mL có chứa 350 mL dung dịch CIP có nồng độ đầu là 20 mg/L, pH =5,2 (pH của dung dịch gốc CIP). Các bình này sau đó được đặt trực tiếp trong bể siêu âm với tần số 40 kHz, công suất 600 W, nhiệt độ duy trì ở 40 °C trong 180 phút đồng thời được chiếu bằng bức xạ của đèn UVA với công suất 8W, bước sóng 352 nm. Đèn được nhúng trực tiếp trong dung dịch, cách đều thành của ống thủy tinh và cách đáy ống 2 cm. Cứ sau 30 phút, 10 mL dung dịch được lấy ra và đem ly tâm ở 6000 vòng/phút trong 10 phút để loại bỏ hết vật liệu. Dung dịch thu được được đem đo độ hấp thụ quang, sau đó thay vào phương trình đường chuẩn để tính ra nồng độ CIP còn lại sau xử lý. Phần dung dịch và vật liệu sau mỗi lần ly tâm được đổ lại ống thủy tinh để tiếp tục thí nghiệm.

b. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SPF

0,35 g vật liệu RMR hoặc RMG được thêm vào các ống đong thủy tinh dung tích 500 mL có chứa 350 mL dung dịch CIP ở các giá trị pH lần lượt là 3, 5, 7, 9 và 11. Giá trị pH được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M. Nồng độ CIP ban đầu là 20 mg/L. Sau đó, các bình được đặt trong bể siêu âm với tần số 40 kHz, công suất 600 W, nhiệt độ duy trì ở 40 °C trong 180 phút đồng thời được chiếu bằng bức xạ của đèn UVA. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.2.3.3 a.

c. Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SPF

Cho 350 mL dung dịch CIP có nồng độ đầu lần lượt là 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L và 100 mg/L và pH tối ưu vào các ống đong thủy tinh dung tích 500 mL. Sau đó thêm vào mỗi bình 0,35 g vật liệu RMR hoặc RMG và đặt các bình tam giác vào trong bể siêu âm ở cùng tần số, công suất và nhiệt độ đồng thời được chiếu bằng bức xạ của đèn UVA. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.2.3.3 a.

d. Ảnh hưởng của khối lượng (liều lượng) vật liệu đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SPF

Cân 0,70 g; 0,35 g và 0,175 g (tương ứng với liều lượng 2,0 g/L; 1,0 g/L và 0,5 g/L) vật liệu RMR hoặc RMG cho vào ống đong thủy tinh dung tích 500 mL có chứa 350 mL dung dịch CIP với nồng độ đầu là 20 mg/L và pH tối ưu. Sau đó, các bình được đặt trong các bể siêu âm với cùng điều kiện đồng thời được chiếu bằng bức xạ của đèn UVA. Các bước tiếp theo thực hiện như trong phần 2.2.3.3 a.

e. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng xử lý kháng sinh CIP bằng SPF

Cân 0,35 g vật liệu RMR cho vào các ống đong thủy tinh dung tích 500 mL có chứa 350 mL dung dịch CIP 20 mg/L và pH tối ưu. Sau đó, các bình được đặt vào bể siêu âm và gia nhiệt ở nhiệt độ 30 °C, 40 °C và 50 °C trong 3 giờ đồng thời được chiếu bằng bức xạ của đèn UVA. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.4.3.1.

f. Khảo sát khả năng tái sử dụng (độ bền) của vật liệu trong quá trình xử lý CIP bằng SPF với vật liệu

0,35 g vật liệu RMR hoặc RMG được cho vào ống đong thủy tinh dung tích 500 mL có chứa 350 mL dung dịch CIP với nồng độ đầu 20 mg/L và ở pH tối ưu, sau đó đặt trong bể siêu âm và siêu âm trong 180 phút đồng thời với chiếu xạ bằng ánh sáng tia tử ngoại. Khi thí nghiệm kết thúc, 10 mL dung dịch được lấy đem ly tâm để loại bỏ vật liệu trước khi đo Abs. Vật liệu được thu lại bằng cách lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất, sau sấy ở 80 °C trong 24 giờ sau đó được làm nguội và lưu giữ trong lọ, đậy kín để sử dụng làm chất xúc tác cho quá trình phân hủy kháng sinh CIP lần 2. Quá trình này được lặp lại 5 lần để đánh giá hiệu quả tái sử dụng của vật liệu.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1 Phân tích đặc trưng tính chất của vật liệu

Hình thái của vật liệu được quan sát sử dụng: (1) kính hiển vi điện tử quét gắn với quang phổ tán sắc năng lượng có đầu dò phân tích các thành phần nguyên tố của vật liệu được phân tích trên máy Hitachi S-4800 và (2) kính hiển vi điện tử truyền qua được chụp trên máy JEOL 2100 tại viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

Cấu trúc của vật liệu được phân tích qua: (1) phổ nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy Bruker D2 Phaser tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên (với nguồn phát xạ $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15406$ nm, góc quét từ $5-80^\circ$, bước quét $2^\circ/\text{phút}$), (2) quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) đo trên máy Thermo Scientific Nicolet iS50 (vùng quang phổ ghi lại ở chế độ truyền qua trong phạm vi 4000 đến 400 cm^{-1}) tại Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, (3) quang phổ quang điện tử tia X (XPS) đo trên Thermo Scientific Escalab 250Xi (với nguồn phát xạ $\text{Al K}\alpha$ đơn sắc, nguồn năng lượng $1486,6$ eV, điện thế nguồn 200W) tại KAIST (Hàn Quốc).

Ngoài ra, phổ trở kháng điện hóa (EIS) được ghi lại bằng máy điện hóa ba điện cực Autolab PGS 302 N (với dải tần số đo từ 15 MHz đến 0 Hz) tại phòng thí nghiệm Hóa – Lý – Dược tại Trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên. Diện tích bề mặt riêng thu được từ đường cong hấp phụ/giải hấp N_2 phân tích trên máy TriStar-300 (ở nhiệt độ nitrogen lỏng 77K) tại Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội. Tính chất quang học được xác định bằng phương pháp phổ UV-Vis-DRS (trên nền BaSO_4) đo trên máy Jasco-V770 với bước sóng nằm trong khoảng $200 - 800\text{ nm}$ và UV -Vis (với bước sóng $200-800\text{ nm}$, tốc độ quét $400\text{ nm}/\text{phút}$, đo trên máy Hitachi U-4100 tại phòng thí nghiệm Hóa – Lý – Dược tại Trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên).

2.3.2. Khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu

Cân $0,05\text{ g}$ vật liệu cho vào các bình tam giác có chứa 50 mL dung dịch NaCl nồng độ $0,1\text{ M}$ đã được chỉnh pH $2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ và 12 . Dung dịch sau được đặt trên máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút trong 48 giờ trước khi được loại bỏ vật liệu và đo lại giá trị pH trên máy Hana HI 122-02. Điểm đẳng điện là giao điểm giữa trục $x=0$ và đồ thị giữa pH đầu và hiệu của pH đầu – pH cuối.

2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của gốc tự do

Lấy 150 mL dung dịch CIP với nồng độ đầu là 20 mg/L cho vào bình tam giác và 350 mL dung dịch CIP cho vào ống đong thủy tinh. Sau đó, thêm $1,5\text{ mL}$ dung dịch ethanol hoặc ascorbic axit (AA) hoặc ethylene diamine tetraacetic axit (EDTA) với nồng độ đầu là $0,1\text{ M}$ vào mỗi bình tam giác và $4,5\text{ mL}$ dung dịch trên

vào mỗi ống thủy tinh. Đặt trực tiếp các bình tam giác và các ống thủy tinh vào bể siêu âm. Đèn UVA được đặt trong ống thủy tinh như mô tả trong mục 2.2.3.3. và trong hình 2.8. Dung dịch được chiếu xạ đồng thời với siêu âm trong 180 phút. Sau mỗi 30 phút, 10 mL dung dịch được lấy đem ly tâm để loại bỏ vật liệu, sau đó đem đo quang phổ hấp thụ, từ đó thay vào đường chuẩn và tính ra nồng độ CIP còn lại.

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)

Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử ngoại khả kiến UV-VIS được sử dụng để xác định nồng độ CIP trước và sau quá trình xử lý. Trong nghiên cứu này, độ hấp thụ quang (Abs) của các dung dịch thí nghiệm được đo trên máy quang phổ tử ngoại khả kiến Hitachi UH5300 tại Trường Đại học Y-Dược, Đại học Thái Nguyên, với dải sóng quét 200- 650 nm, tốc độ quét 400 nm/phút. Đỉnh peak của ciprofloxacin xuất hiện tại vị trí khoảng 270 nm.

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

Kháng sinh CIP được loại bỏ khỏi dung dịch nước nhờ vật liệu xúc tác từ bùn đỏ/than trâu và bùn đỏ/graphene với sự hỗ trợ của siêu âm và ánh sáng nên ngoài quá trình hấp phụ CIP của vật liệu còn xảy ra quá trình phân hủy CIP dưới tác dụng của xúc tác kết hợp với siêu âm và ánh sáng. Để nghiên cứu quá trình phân hủy CIP hay các chất hữu cơ phân cực khác xảy ra trong dung dịch, phương pháp sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS) được sử dụng. Sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS) là một kỹ thuật phân tích hóa học kết hợp với khả năng tách cấu tử của hỗn hợp bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) với khả năng phát hiện các ion ở trạng thái khí dựa theo tỷ lệ khối lượng trên điện tích của chúng và định lượng cấu tử bằng đầu dò khối phổ (MS) với độ đặc hiệu và độ nhạy cao.

Trong luận án này, sắc ký đồ LC-MS được phân tích trên máy LC-MSD-Trap-SL (Agilent) tại viện Hóa học, Viện hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam. CIP được ion bằng ion hóa tia điện (EIS).

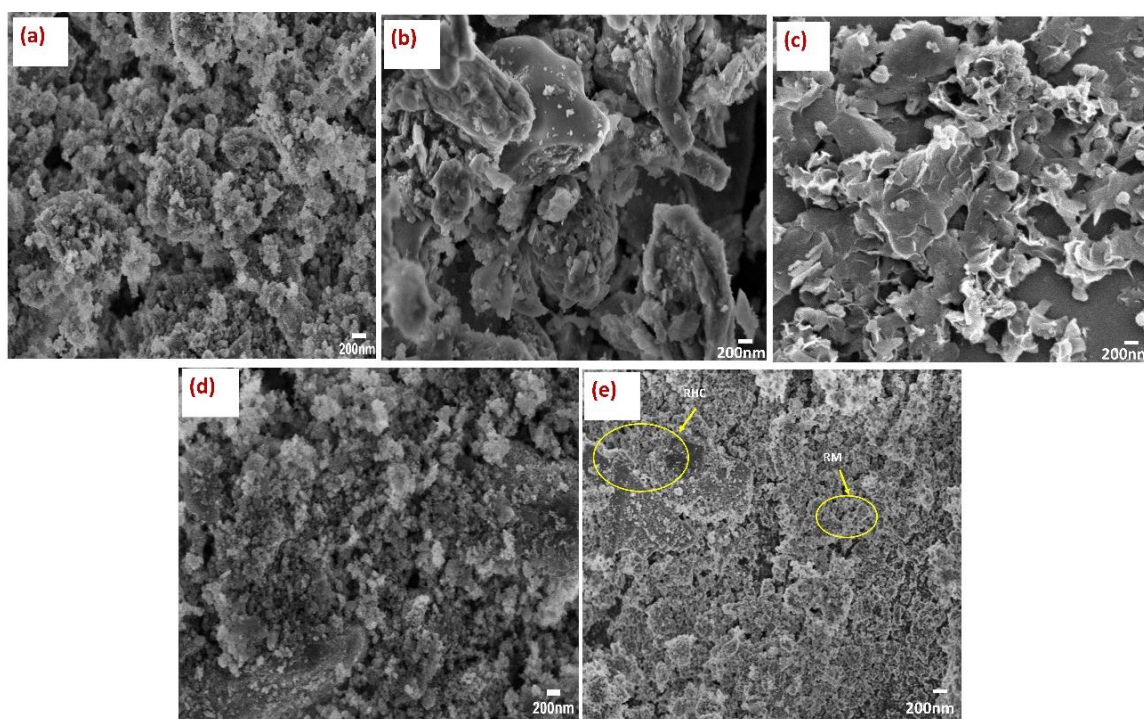
CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất vật liệu

3.1.1. Đặc điểm hình thái vật liệu

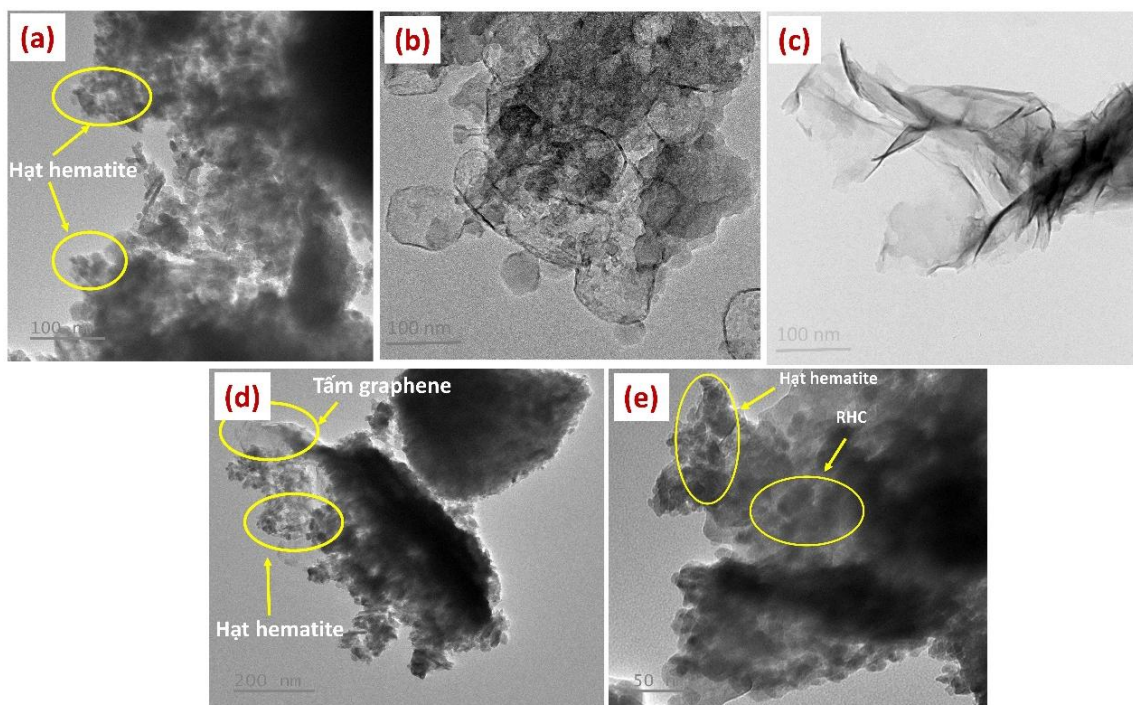
Hình thái cấu trúc của vật liệu liệu bùn đỏ/than trấu (RMR) và bùn đỏ/graphene (RMG) được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 3.1) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) như trình bày trong Hình 3.2. Có thể thấy, bùn đỏ (RM) (Hình 3.1a và 3.2a) gồm các hạt nano có kích thước từ 50-200 nm được sắp xếp đều tạo thành cấu trúc xốp. Hơn nữa, các đám kết tụ không đồng đều cũng được quan sát thấy trong cả ảnh SEM và TEM của bùn đỏ. Điều này có thể giải thích là do các hạt hematite, thành phần khoáng chủ yếu trong bùn đỏ, bị kết tụ lại [134].



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

Trong khi đó, than trấu (RHC) (Hình 3.1b và 3.2b) gồm các mảnh có kích thước lớn được sắp xếp xen kẽ nhau tạo thành các lỗ xốp, graphene (Hình 3.1c và 3.2c) gồm các tấm mỏng xếp chồng lên nhau với khoảng cách giữa các lớp là 0,38

nm. Khi than trấu được tổ hợp với bùn đỏ hoặc graphene, có thể quan sát thấy sự kết tụ của bùn đỏ giảm đi, đồng thời các hạt nano trong bùn đỏ được xen kẽ với các mảnh than trấu hoặc các tấm graphene (Hình 3.1d và e; 3.2d và e). Điều đó chứng tỏ các vật liệu than trấu, graphene đã cải thiện cấu trúc và làm giảm sự kết tụ các hạt hematite của bùn đỏ.



Hình 3.2. Ảnh TEM 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

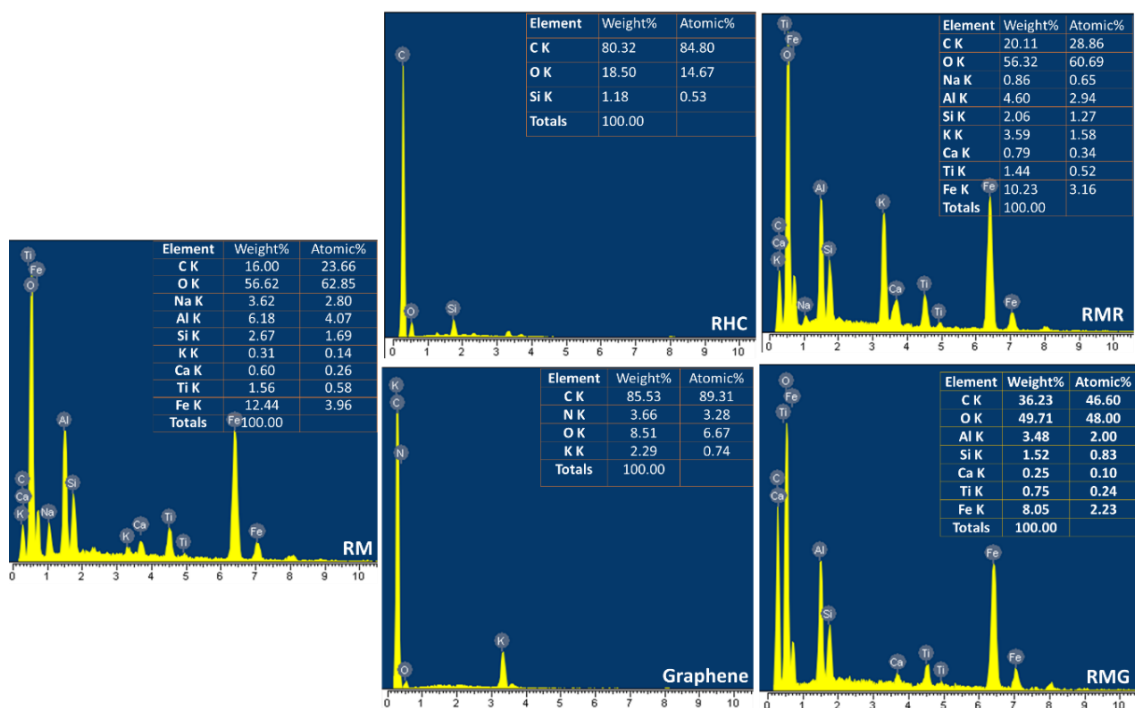
Thành phần hóa học của vật liệu được phân tích qua phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) với giá trị trung bình của 3 điểm khác nhau được chỉ ra trong hình 3.3. Có thể thấy trong Hình 3.3, C, O, Al, Na, Si và Fe là các nguyên tố chính của bùn đỏ với thành phần % khối lượng tương ứng là 16%; 56,62%; 6,18%; 3,62%; 2,67% và 12,44%. Ngoài ra còn có một lượng nhỏ các nguyên tố khác như K, Ca và Ti. Như vậy, khác với bùn đỏ ở nhiều nước trên thế giới, bùn đỏ Tây Nguyên (Việt Nam) không chứa hoặc chứa các nguyên tố phóng xạ như Uranium (2 ppm), Thorium (12 ppm) với hàm lượng thấp hơn hàm lượng trung bình của các nguyên tố này trong vỏ Trái Đất. Kết quả phân tích ICP-MS (bảng 3.1) cũng cho thấy, bùn đỏ Tây Nguyên

có chứa các kim loại nặng như As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Co, Mn, Zn, Ba, Mo, Sb, Ag và Se với hàm lượng là 5,2; 2,4; 27,0; 1498; 1931,2; <0,1; 18,8; 5728,8; 279,0; 35,6; 4,0; <0,1; 12,6 và 5,6 mg/kg. Hàm lượng này đều nhỏ hơn giới hạn cho phép theo QCVN 07:2009/BTNMT. Hơn nữa, kết quả cũng chứng minh rằng hàm lượng Fe (213700 mg/kg) và Ni (1627,8 mg/kg) trong bùn đỏ Tây Nguyên cao hơn hẳn so với bùn đỏ ở các nước khác. Đây là một lợi thế khi tận dụng bùn đỏ làm nguồn nguyên liệu để chế tạo vật liệu xúc tác.

Trong khi đó, phổ EDX của than trấu (RHC) cho thấy sự có mặt của 3 nguyên tố là C, O và Si với % khối lượng lần lượt là 80,32%; 18,50% và 1,18%. Như vậy, các thành phần khác của vỏ trấu như H, Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Mn và Al đã được loại bỏ trong quá trình nung và chỉ giữ lại khung carbon và SiO₂, những thành phần có lợi cho quá trình hấp phụ hay xúc tác để loại bỏ chất ô nhiễm ra khỏi môi trường nước .

Phổ EXD của graphene cho thấy hàm lượng carbon trong graphene chiếm tỉ lệ rất lớn, 85,53%. Ngoài ra còn có một lượng đáng kể O (8,51%) và N (3,66%) trong thành phần của graphene chứng tỏ một số nguyên tử C trong mạng graphene được thay thế bằng các nguyên tử O và N, những thành phần rất có ích cho quá trình hấp phụ nhờ tương tác tĩnh điện, liên kết hydro [39, 140] hoặc xúc tác cho các phản ứng phân hủy [65].

Tuy nhiên, phổ EDX của vật liệu tổ hợp RMR cho thấy sự 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, trong đó hàm lượng carbon tăng lên đáng kể (10,03% trong bùn đỏ tăng lên 20,11% trong vật liệu RMR). Tương tự, 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 (chiếm 36,23%). Đồng thời, thành phần các nguyên tố khác (O, Na, Al, Si, K, Ca, Fe, Ti) của RMR và RMG cũng thay đổi so với bùn đỏ.



Hình 3.3. Phổ EDX của bùn đỏ, than trấu, graphene và vật liệu tổ hợp bùn đỏ/than trấu (RMR) và bùn đỏ/graphene (RMG)

Bảng 3.1. Thành phần nguyên tố của bùn đỏ

TT	Nguyên tố	Thành phần (mg/g)	Giới hạn cho phép đối với chất thải nguy hại (mg/g) (QCVN 07:2009/BTNMT)
1	As	5,2	40
2	Cd	2,4	10
3	Pb	27,0	300
4	Cu	1498	-
5	Cr	1931,2	-
6	Ni	1627,8	1400
7	Hg	<0,1	4
8	Co	18,8	1600
9	Fe	213700	-
10	Mn	5728,8	-

11	Zn	279	5000
12	Ba	35,6	2000
13	Mo	4,0	7000
14	Sb	<0,1	20
15	Ag	12,6	100
16	Se	5,6	20

(Xác định theo phương pháp 3051A; SMEWW 3125B:2017)

3.1.3. Cấu trúc của vật liệu

Cấu trúc, thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ Raman. Kết quả trình được bày trên Hình 3.4.

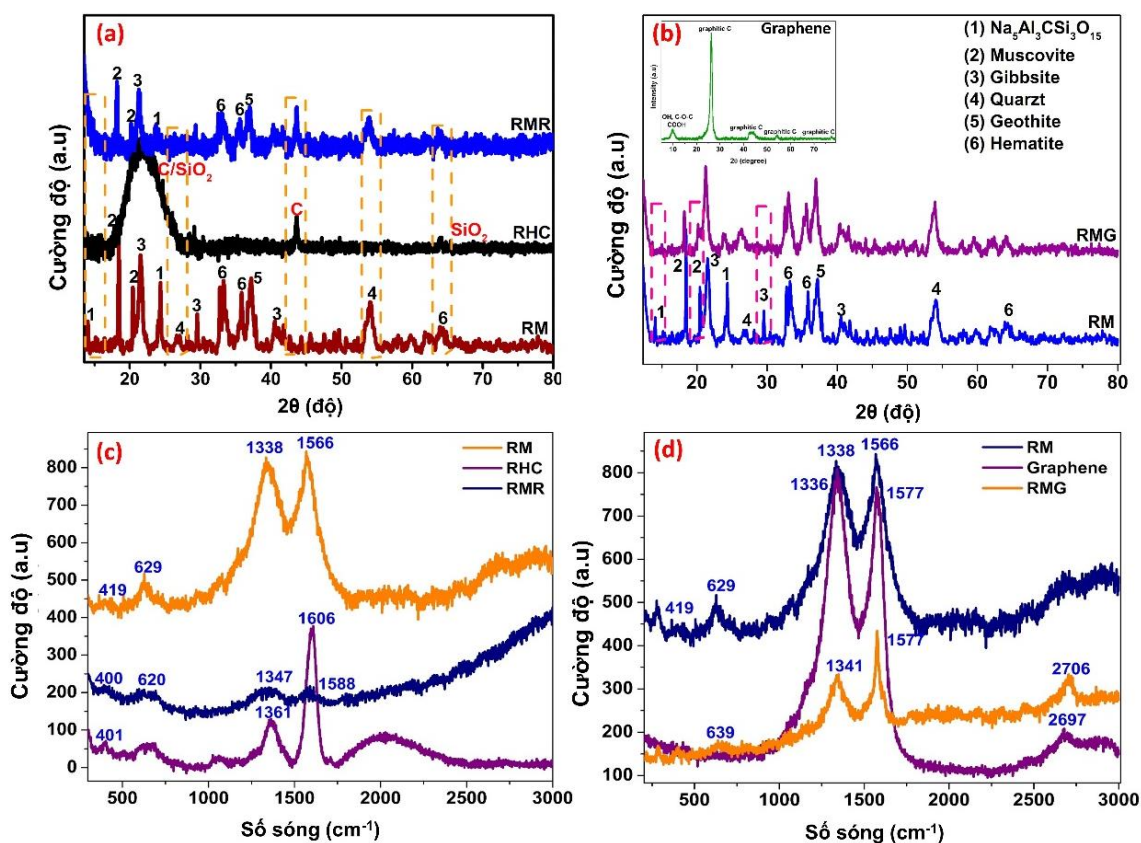
Từ Hình 3.4a và b cho thấy, trong phổ XRD của bùn đỏ có mặt của $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ (1), muscovite (2), gibbsite (3), quartz (4), goethite (5) và hematite (6) ở dạng pha tinh thể do các peak hẹp và nhọn. Hematite (Fe_2O_3), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) và muscovite ($(\text{KF})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6$) là những thành phần chính. Trong khi đó, thành phần chính của than trấu là C tinh thể (xuất hiện tại vị trí $2\theta = 43,63^\circ$), SiO_2 tinh thể (tại $2\theta = 63,86^\circ$) và C hoặc SiO_2 vô định hình (tại $2\theta = 22,75^\circ$). Từ Hình 3.4b, ta thấy, trong phổ XRD của graphene (hình nhỏ trong Hình 3.4b) xuất hiện một peak rõ nét tại vị trí $2\theta = 26,3^\circ$ và các peak nhỏ tại $2\theta = 42,9^\circ; 43,9^\circ; 54,4^\circ$ và $77,4^\circ$ tương ứng với cấu trúc graphitic của graphite. Bên cạnh đó, peak xuất hiện tại vị trí $2\theta = 9,8^\circ$ chứng tỏ sự có mặt của các nhóm chức có chứa oxygen (hydroxyl OH, epoxy C-O-C và carboxyl COOH) trong thành phần của graphene với khoảng cách giữa các lớp xấp xỉ $3,8 \text{ \AA}$ [103]. Sau khi kết hợp với than trấu hoặc graphene, thành phần pha và cường độ đỉnh của vật liệu chế tạo được (RMR và RMG) tương tự như của bùn đỏ. Tuy nhiên, sự biến mất của các peak $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ tại vị trí $2\theta = 14,09^\circ$ do đã bị phân hủy thành nepheline (NaAlSiO_4), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) tại $2\theta = 26,91^\circ$ do đã chuyển hóa thành γ -hematite trước khi chuyển thành α -hematite (phương trình 1) và quartz tại $2\theta = 27^\circ$ do đã chuyển sang pha vô định hình [100] đều được quan sát thấy trong phổ của cả hai vật liệu RMR và RMG.



Peak C của RHC (tại $2\theta = 43,66^\circ$) được tìm thấy trong phổ XRD của RMR, đồng thời có sự thay đổi về cường độ peak xuất hiện tại vị $2\theta = 54,11^\circ$ (tương ứng với thành phần quartz (4)) (Hình 3.4a). Khác với vật liệu tổ hợp bùn đỏ/than trấu (RMR), khi bùn đỏ tổ hợp với graphene, cường độ peak tại vị trí 2 ($2\theta = 18,40^\circ$) và 3 ($2\theta = 29,55^\circ$) (Hình 3.4b) giảm đi chứng tỏ sự lai hóa của bùn đỏ và graphene làm cho các thành phần khoáng chuyển sang pha vô định hình hoặc chuyển hóa thành các thành phần khác [100].

Từ Hình 3.4c và d có thể thấy, trong phổ Raman của bùn đỏ xuất hiện các peak tại vị trí 1338 cm^{-1} (đỉnh D) và 1566 cm^{-1} (đỉnh G) tương ứng với cấu trúc carbon vô định hình và cấu trúc carbon graphite với tỉ lệ I_D/I_G là 0,973 nên hàm lượng graphite xấp xỉ với hàm lượng carbon vô định hình. Trong khi đó, đỉnh D và đỉnh G của RHC xuất hiện lần lượt tại vị trí 1361 cm^{-1} và 1606 cm^{-1} với tỉ lệ I_D/I_G là 0,33 cho thấy hàm lượng graphite chiếm tỉ lệ lớn trong than trấu. Bên cạnh đó, xuất hiện các peak tại 419 cm^{-1} và 629 cm^{-1} tương ứng liên kết Fe-O của hematite (bùn đỏ) [156], peak tại 401 cm^{-1} tương ứng với dao động uốn của liên kết Si-O-Si (than trấu).

Tương tự, phổ Raman của graphene xuất hiện đỉnh D tại 1336 cm^{-1} và đỉnh G tại 1577 cm^{-1} với tỉ lệ I_D/I_G là 1,06 chứng tỏ hàm lượng carbon vô định hình trong graphene nhiều hơn. Ngoài ra, sự có mặt của đỉnh 2D tại 2697 cm^{-1} cũng được xác nhận. Tuy nhiên, khi bùn đỏ tổ hợp với than trấu, vị trí đỉnh D và G dịch chuyển đến 1347 cm^{-1} và 1588 cm^{-1} với tỉ lệ I_D/I_G là 1,01 cho thấy có sự chuyển pha từ graphite carbon sang carbon vô định hình [44, 153, 169] và cường độ 2 đỉnh cũng giảm đi đáng kể. Ngoài ra, các peak tại vị trí 400 cm^{-1} và 620 cm^{-1} cho thấy sự có mặt của liên kết Si-O-Si và Fe-O. Khác với vật liệu RMR, đỉnh D của vật liệu RMG dịch chuyển nhẹ đến vị trí 1341 cm^{-1} trong khi đỉnh G giữ nguyên vị trí khi bùn đỏ tổ hợp với graphene, tuy nhiên cường độ của cả hai đỉnh đều giảm đi với tỉ lệ I_D/I_G là 0,77 giảm chứng tỏ hàm lượng graphite tăng [44, 153, 169] hay có sự chuyển pha trong quá trình điện hóa. Peak tại 639 cm^{-1} và 2706 cm^{-1} xác nhận sự có mặt của liên kết Fe-O từ bùn đỏ và carbon 2D từ graphene.



Hình 3.4. Phổ nhiễu xạ tia X (a, b) và phổ Raman (c,d) của bùn đỏ, than trâu, graphene, RMR và RMG

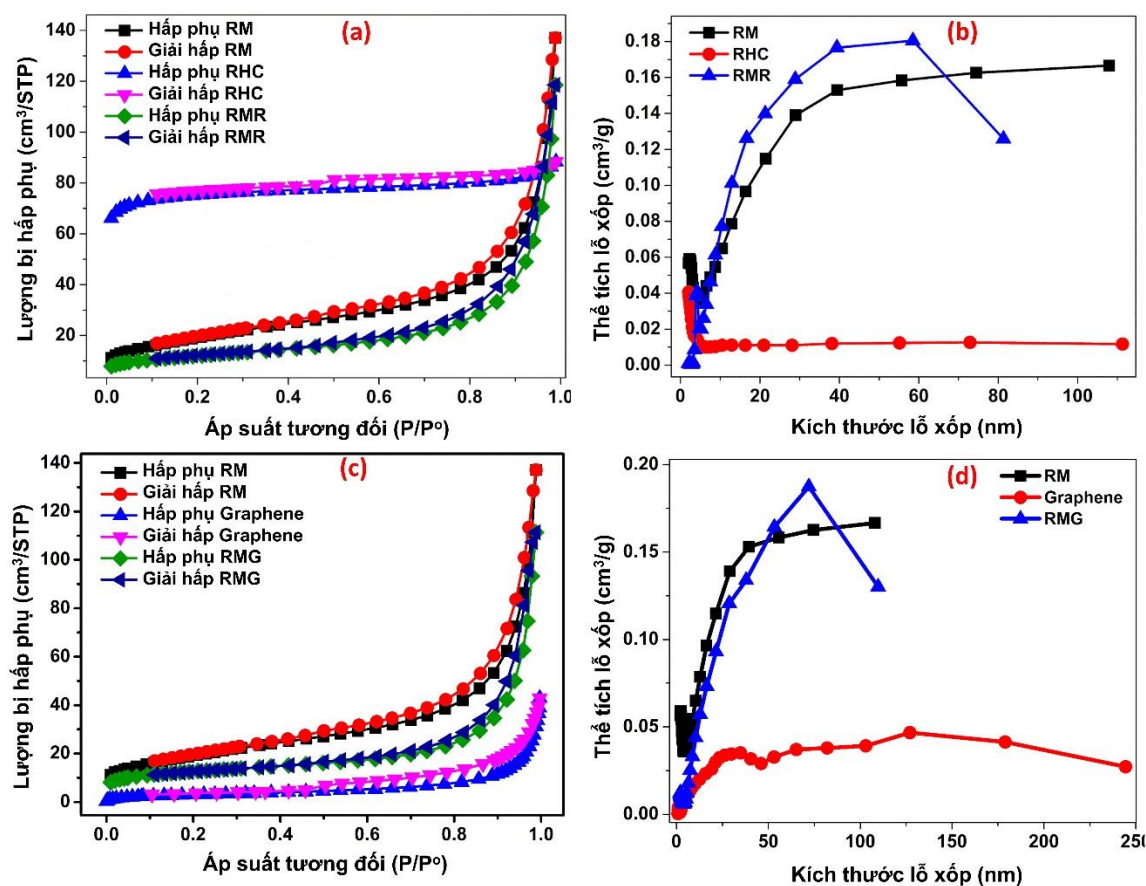
3.1.4. Kích thước, diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Hình 3.5 là đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của bùn đỏ, than trâu, graphene, vật liệu RMR và RMG.

Từ Hình 3.5a có thể thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của than trâu thuộc loại I, là đường đẳng nhiệt hấp phụ dành cho các chất hấp phụ có lỗ rất nhỏ hoặc vi lỗ (đường kính lỗ xốp trung bình 16,26 nm và thể tích các lỗ xốp trung bình 1,668 cm^3/g). Trong trường hợp này sự hấp phụ xảy ra bằng cách lấp đầy các lỗ xốp trung bình (mesopore) [148, 59]. Tốc độ hấp phụ của chất hấp phụ phụ thuộc vào thể tích lỗ xốp có sẵn thay vì tổng lượng bên trong diện tích bề mặt. Trong khi đó, đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của bùn đỏ, graphene, vật liệu tổng hợp RMR và RMG (Hình 3.5 a, c) thuộc loại III theo phân loại của IUPAC [57]. Loại này không cho thấy một vùng uốn rõ ràng, chứng tỏ lực tương

tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mạnh hơn lực tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ [30].

Đường phân bố kích thước lỗ xốp (Hình 3.5 b, d) cho thấy, đường kính lỗ xốp của tất cả các vật liệu đều phân bố chủ yếu ở vùng mesopore (2- 50 nm), là vùng thích hợp để hấp phụ các chất [57].



Hình 3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ và đường phân bố kích thước lỗ xốp của bùn đỏ, than trâu, RMR (a,b) và bùn đỏ, graphene, RMG (c,d)

Bảng 3.2 cho thấy, đường kính lỗ xốp trung bình của RM, RHC, RMR và RMG xấp xỉ nhau (13,58 nm đến 16,31 nm) trong khi của graphene lớn gần gấp đôi (25,96 nm). Diện tích bề mặt riêng của bùn đỏ là 69,69 m²/g, khá cao so với các công trình đã công bố [85]. Tuy nhiên, giá trị này nhỏ hơn 3,7 lần so với than trâu, trong khi đó tổng thể tích lỗ xốp và thể tích mesopore của bùn đỏ là 1,997 cm³/g và 1,6680 cm³/g STP, lớn hơn 4,1 lần và 3,6 lần so với của than trâu. Khi bùn đỏ tổ

hợp với than trấu, diện tích bề mặt riêng của vật liệu tổ hợp giảm đi rất nhiều (6,14 lần) so với của than trấu nhưng tổng thể tích lỗ xốp ($1,3892 \text{ cm}^3/\text{g}$) và thể tích mesopore ($1,0747 \text{ cm}^3/\text{g STP}$) lại lớn hơn của than trấu nhưng nhỏ hơn so với của bùn đỏ. Điều này chứng tỏ các hạt bùn đỏ đã điền đầy vào các lỗ xốp của than trấu làm cho diện tích bề mặt riêng giảm đi.

So với RMR, RMG có diện tích bề mặt riêng ($44,22 \text{ m}^2/\text{g}$) và đường kính lỗ xốp trung bình ($16,14 \text{ nm}$) lớn hơn, nhưng tổng thể tích lỗ xốp ($1,2181 \text{ cm}^3/\text{g}$) và thể tích mesopore ($0,9006 \text{ cm}^3/\text{g STP}$) nhỏ hơn do đó khả năng hấp phụ do khuếch tán vào lỗ xốp của RMG nhỏ hơn so với RMR [79].

Bảng 3.2. Diện tích bề mặt riêng và kích thước của các vật liệu

Tên VL	Diện tích bề mặt riêng BET (m^2/g)	Tổng thể tích lỗ xốp (cm^3/g)	Đường kính lỗ xốp trung bình (nm)	Thể tích lỗ xốp trung bình ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)
RM	69,79	1,997	16,31	1,6680
RHC	258,36	0,4905	16,26	0,4663
Graphene	11,08	0,7199	25,96	0,4629
RMR	42,08	1,3892	13,58	1,0747
RMG	44,22	1,2181	16,14	0,9006

3.1.5. Các nhóm liên kết hóa học trên bề mặt vật liệu (FT-IR, XPS)

Thành phần các nhóm chức và các nhóm liên kết hóa học trên bề mặt vật liệu ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ cũng như quang xúc tác của vật liệu và được khảo sát bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) và phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS).

Phổ FT-IR của vật liệu bùn đỏ, than trấu, graphene và vật liệu RMR, RMG được đưa ra trong Hình 3.6 và được tóm tắt trong bảng 3.3.

Có thể thấy, trên phổ FT-IR (Hình 3.6 a và Bảng 3.3) xuất hiện các peak dao động tại vị trí 3442 , 3448 và 3496 cm^{-1} tương ứng với nhóm $-\text{OH}$ trong phân tử

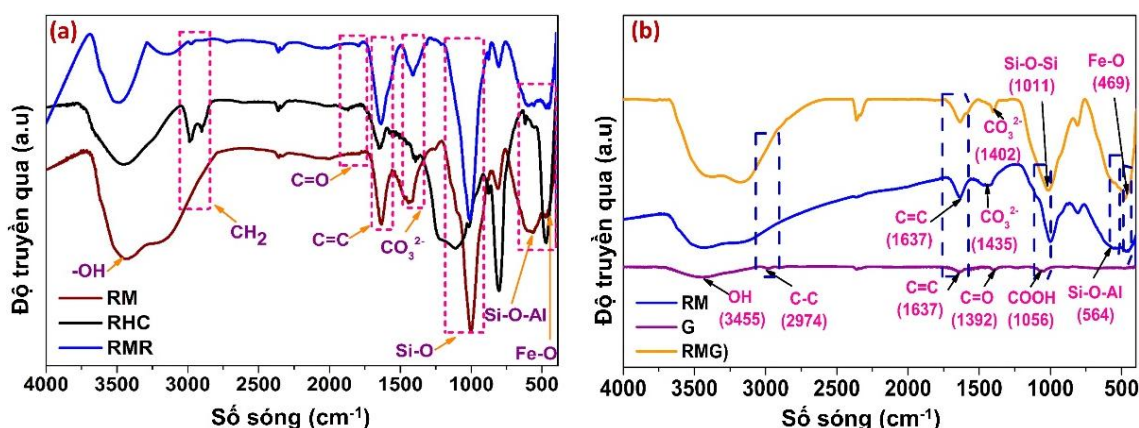
nước hấp phụ trong RM, RHC và vật liệu RMR trong khi các peak tại vị trí 2982 và 2907 cm^{-1} chứng tỏ sự có mặt của nhóm $-\text{CH}_2$ của than trấu, nhóm này dịch chuyển đến vị trí 2971 cm^{-1} khi bùn đỏ được tổ hợp với than trấu. Bên cạnh đó, một peak có cường độ nhỏ tại vị trí 1873 cm^{-1} đại diện cho liên kết đôi của nhóm $\text{C}=\text{O}$ của cellulose, hemicellulose và lignin của than trấu, peak này sau đó dịch chuyển nhẹ đến vị trí 1799 cm^{-1} trong vật liệu RMR. Peak của liên kết $\text{C}=\text{C}$ được tìm thấy tại vị trí 1648, 1644 và 1638 cm^{-1} trong phổ FT-IR của RHC, RM và RMR. Các peak tại 1435 và 1413 cm^{-1} là peak đặc trưng cho nhóm carbonate, nhóm tạo ra thành phần khoáng calcite của bùn đỏ và vật liệu RMR như đã chỉ ra trong phổ XRD. Các dải phổ từ 1108-1006, 562-605 và 471-460 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.

Bảng 3.3. Các liên kết đặc trưng từ phổ FT-IR của RMR và RMG

TT	Vật liệu	Peak (cm^{-1})	Liên kết đặc trưng
1	RMR	3442, 3448 và 3496	-OH trong phân tử nước hấp phụ trong RM, RHC và RMR.
		2971	$-\text{CH}_2$
		1799	$\text{C}=\text{O}$
		1648, 1644 và 1638	$\text{C}=\text{C}$
		1435 và 1413	CO_3^{2-} (calcite)
		1108-1006	Si-O-Si
		562-605	Si-O-Al
		471-460	Fe-O
2	RMG	3455, 3448 và 3412	OH trong phân tử nước hấp phụ trong RMG.
		1637	$\text{C}=\text{C}$ (trong graphene và bùn đỏ)
		1402	CO_3^{2-} (calcite)
		1392 và 1056	$\text{C}=\text{O}$, COOH (peak đặc trưng của graphene, biến mất khi bùn đỏ tổ hợp)

		với graphene)
	996-1011	Si-O-Si
	564-568	Si-O-Al
	455-469	Fe-O

Tương tự như phổ FT-IR của RMR, phổ FT-IR của RM, graphene và vật liệu RMG (Hình 3.6 b, Bảng 3.3) cũng xuất hiện các peak xuất hiện tại vị trí 3455, 3448 và 3412 đặc trưng cho nhóm -OH trong phân tử nước hấp phụ trong RM, graphene và vật liệu RMG, trong khi đó peak tại 1637 cm^{-1} cho thấy sự có mặt của nhóm C=C trong graphene và bùn đỏ. Nhóm CO_3^{2-} , đặc trưng cho thành phần khoáng calcite trong bùn đỏ, xuất hiện tại các vị trí 1435 và 1413 cm^{-1} . Nhóm này sau đó dịch chuyển sang vị trí 1402 cm^{-1} khi bùn đỏ tổ hợp với graphene. Tuy nhiên, khác với RMR, trong phổ FT-IR của RMG xuất hiện các peak 1392 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} 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.



Hình 3.6. Phổ FT-IR của RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b)

Bên cạnh đó, phổ XPS cũng cung cấp thêm thông tin về thành phần hóa học bề mặt của vật liệu được trình bày trong Hình 3.7 và tóm tắt trong Bảng 3.4. Phổ XPS khảo sát (Hình 3.7a, b) cho thấy thành phần chính của vật liệu RMR là Al, Si,

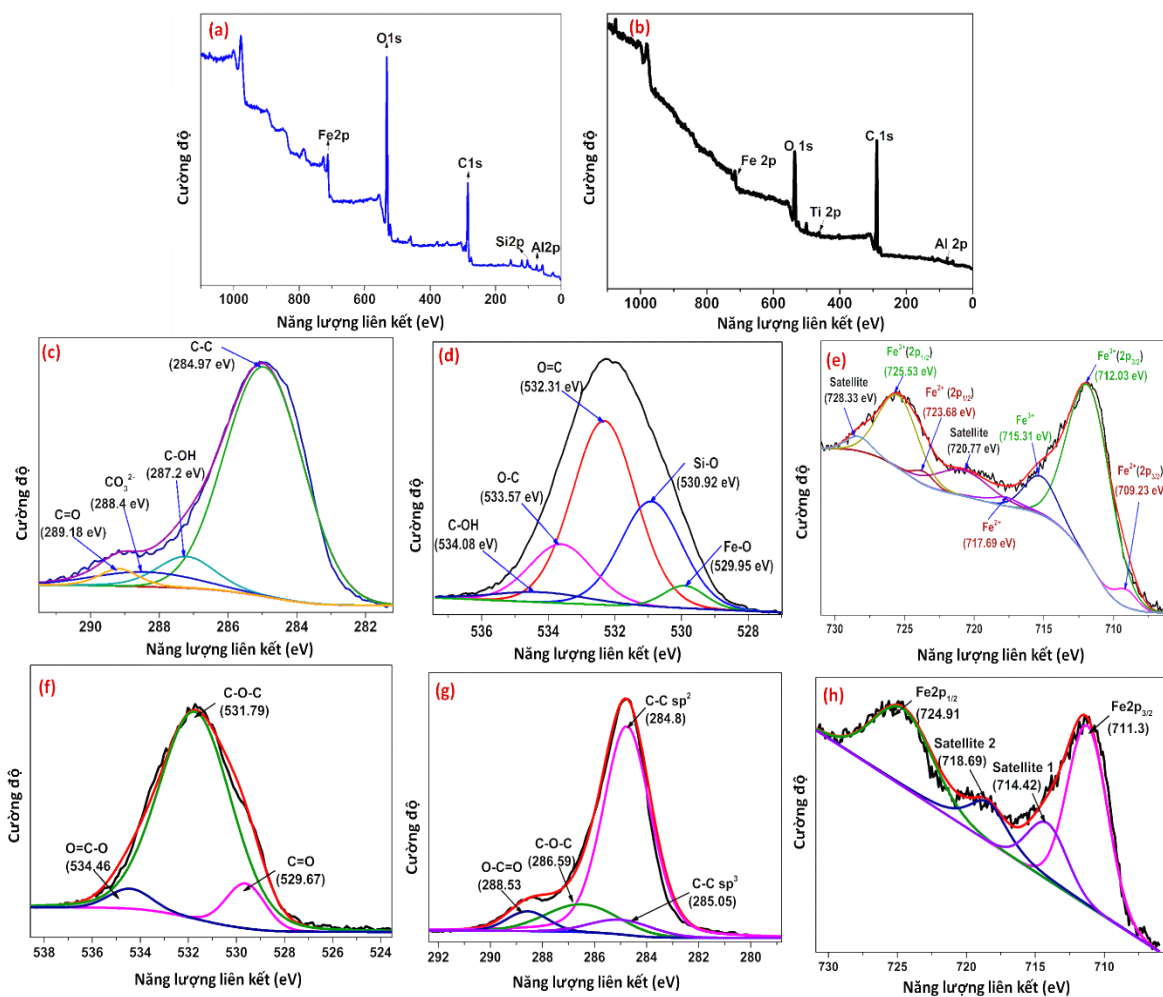
C, O và Fe (xuất hiện tại 73,43; 103,56; 284,32; 530,98 và 711,74 eV) và của RMG là Al, C, O, Fe (xuất hiện tại 60,99; 287,72; 535,78 và 715,37 eV) tương ứng với hàm lượng tương đối của Al 2p, Si 2p, C 1s, O1s và Fe 2p.

Phổ XPS của C 1s (Hình 3.7c) cho thấy các peak tại 284,97 và 289,18 eV đặc trưng cho các liên kết C-C sp^2 (chiếm 80,35%) và C=O (3,59%) của phần hữu cơ còn lại của RHC, trong khi đó peak 287,2 eV chứng minh sự có mặt của liên kết C-OH (9,21%) của H₂O hấp phụ trên bề mặt của RMR và peak tại 288,4 eV cho thấy thành phần carbonate của bùn đỏ và liên kết C=C (6,85%) [41, 51]. Trong khi đó, phổ XPS C 1s của RMG (Hình 3.7f) cũng xuất hiện một peak lớn (chiếm 70,49%) tại 284,8 eV tương ứng với liên kết C-C sp^2 như của RMR nhưng có nguồn gốc từ graphene; tuy nhiên, khác với của RMR, một peak nhỏ (chiếm 5,90%) tại 285,05 eV đặc trưng cho C-C sp^3 [71], trong khi các nhóm C-O-C (tại 286,59 eV, chiếm 17,87%) và O-C=O (288,53 eV, chiếm 5,74%) đặc trưng cho các nhóm chức epoxy và carboxylic của graphene.

Hơn nữa, có 5 peak chính của oxy và các nguyên tố khác xuất hiện trong phổ của O 1s (Hình 3.7d) của RMR. Các peak tại vị trí 529,95 và 530,92 eV chứng minh cho sự có mặt của các liên kết Fe-O hoặc C=O (4,16%) và Si-O (21,10%), trong khi đó các peak tại 532,31; 533,57 và 534,08 eV thuộc về các nhóm O=C (58,83%), O-C (10,09%), and C-OH (5,82%) [123, 37]. Khác với của RMR, phổ XPS O 1s của RMG (hình 3.6 g) xuất hiện một peak lớn (chiếm 86,06%) tại 531,79 eV và hai peak nhỏ (lần lượt chiếm 9,36% và 4,57%) tại 529,67 và 534,46 eV chứng tỏ sự có mặt của các liên kết C-O-C, C=O hoặc Fe-O và O=C-O [137], các nhóm chức chứa oxygen của graphene hoặc của bùn đỏ.

Phổ XPS Fe 2p của RMR (Hình 3.7e) chỉ ra sự có mặt của các peak tại 709,23; 717,69 và 723,68 eV tương ứng với sắt hóa trị hai Fe²⁺(2p_{3/2}) (2,71%), Fe²⁺ (vệ tinh) (2,70%), và Fe²⁺(2p_{1/2}) (1,88%). Tuy nhiên, sắt hóa trị ba Fe³⁺(2p_{3/2}) (52,36%), Fe³⁺ (8,72%) và Fe³⁺(2p_{1/2}) (19,59%) có mặt tại vị trí 712,03; 715,31 và 725,53 eV, trong khi hai peak vệ tinh tại 720,77 và 728,33 eV chứng tỏ sự tồn tại của Fe²⁺ (9,6%) và Fe³⁺ (2,44%) trong thành phần của bùn đỏ. So sánh với RMR, phổ XPS Fe2p của

RMG (hình 3.6 h) chỉ ra sự có mặt của các nhóm liên kết $\text{Fe}^{3+} 2p^{3/2}$ (44,21%), các vệ tinh Fe^{3+} (13,74%), vệ tinh Fe^{2+} (12,53%) và $\text{Fe}^{2+} 2p^{1/2}$ (29,52%) tại các vị trí có năng lượng liên kết là 711,3; 714,42; 718,69 và 724,91 eV.



Hình 3.7. Phổ XPS khảo sát và phổ XPS của C 1s, O 1s và Fe 2p của RMR (a, c,d,e) và RMG (b, f, g, h)

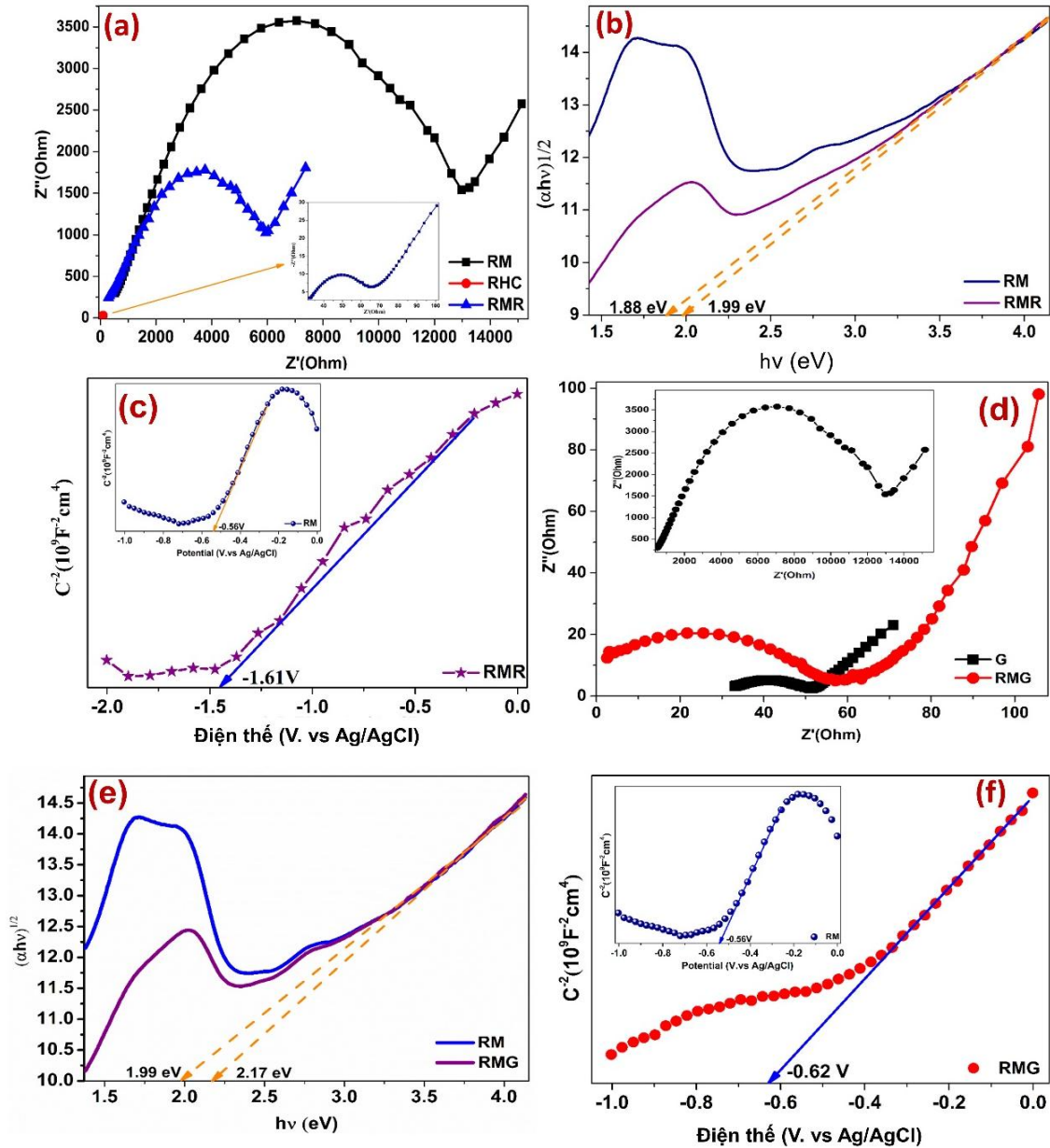
Bảng 3.4. Các liên kết đặc trưng từ phổ XPS của RMR và RMG

TT	Vật liệu	Peak (eV)	Liên kết	% liên kết
1			RMR	
1.1	Phổ khảo sát	73,43; 103,56; 284,32; 530,98 và 711,74	Al 2p, Si 1s, C 1s, O 1s và Fe 2s	
1.2	C 1s	284,97 và 289,18	C-C sp^2 và C=O (phần hữu cơ còn lại của RHC)	80,35 và 3,59

		287,2	C-OH (H ₂ O hấp phụ trên bề mặt của RMR)	9,21
		288,4	CO ₃ ²⁻ (bùn đỏ) và liên kết C=C	6,85
1.3	O 1s	529,95 và 530,92 eV	Fe-O hoặc C=O và Si-O	4,16 và 21,10
		532,31; 533,57 và 534,08 eV	O=C, O-C, and C-OH	58,83; 10,09 và 5,82
1.4	Fe 2p	709,23; 717,69 và 723,68	Fe ²⁺ (2p _{3/2}), Fe ²⁺ (vệ tinh), và Fe ²⁺ (2p _{1/2})	2,71; 2,7 và 1,88
		712,03; 715,31 và 725,53	Fe ³⁺ (2p _{3/2}), Fe ³⁺ và Fe ³⁺ (2p _{1/2})	52,36; 8,72 và 19,59
		720,77 và 728,33	Fe ²⁺ và Fe ³⁺ (vệ tinh)	9,6 và 2,44
2 RMG				
2.1	Phổ khảo sát	60,99; 287,72; 535,78 và 715,37	Al 2p, C 1s, O 1s và Fe 2s	
2.2	C 1s	284,8	C-C sp ² (graphene)	70,49
		285,05; 286,59 và 288,53	C-C sp ³ , C-O-C và O-C=O (graphene)	5,90; 17,87; và 5,74
2.3	O 1s	531,79	C-O-C (graphene)	86,06
		529,67 và 534,46	C=O hoặc Fe-O và O=C-O (graphene)	9,36 và 4,57
2.4	Fe 2p	711,3; 714,42; 718,69 và 724,91	Fe ³⁺ 2p ^{3/2} , vệ tinh 1 (Fe ³⁺), vệ tinh 2 (Fe ²⁺) và Fe ²⁺ 2p ^{1/2}	44,21; 13,74; 12,53 và 29,52

Kết hợp với các kết quả EDX, XRD, và FTIR có thể kết luận rằng RMR và RMG là sự tổ hợp của các oxit Fe và Si liên kết với các thành phần carbon, nhờ đó có thể cải thiện tính dẫn điện và khả năng truyền điện tử của bùn đỏ trong các phản ứng

xúc tác, đặc biệt trong hệ photo-Fenton. Để xác minh giả định này, phổ tổng trở (EIS) của RHC, RM, graphene, RMR và RMG đã được đo và kết quả được đưa ra trong Hình 3.8.



Hình 3.8. 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)

Như được minh họa trong Hình 3.8a (hình nhỏ bên trong), đường kính của hình bán nguyệt trong đồ thị EIS Nyquist của RHC rất nhỏ (chứng tỏ điện trở nhỏ, 15,95 Ohm), trong khi đường kính hình bán nguyệt của RM rất lớn (cho thấy điện

trở rất lớn, 6236,53 Ohm). Sau khi RM được tổ hợp với RHC, hình bán nguyệt có đường kính trung bình xuất hiện chứng tỏ điện trở của vật liệu xúc tác thu được giảm đi (2837,37 Ohm) tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển điện tử hoặc tăng mật độ hạt mang điện. Tương tự như vậy, đường kính của hình bán nguyệt của graphene rất nhỏ (chứng tỏ điện trở của graphene nhỏ, 18,11 Ohm, do thành phần chính của graphene chủ yếu là carbon, và oxy), trong khi đó đường kính hình bán nguyệt của RM (hình nhỏ bên trong 3.8d) rất lớn (chứng minh rằng điện trở của bùn đỏ rất lớn, 6236,53 Ohm, do thành phần chính là các oxit kim loại). Sau khi tổ hợp RM và graphene, hình bán nguyệt có đường kính lớn hơn của graphene nhưng nhỏ hơn của bùn đỏ xuất hiện dẫn đến điện trở của vật liệu thu được giảm đi đáng kể (56,08 Ohm) so với bùn đỏ. Điều này có thể giải thích là do thành phần carbon của RHC và graphene có thể hoạt động như một chất chuyển điện tử, giảm sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống [128] và vì vậy có thể giúp tăng tốc quá trình chuyển điện tử. Như vậy, điện trở của vật liệu RMG nhỏ hơn rất nhiều so với của RMR, cho thấy khả năng chuyển điện tử của RMG nhanh hơn RMR, thúc đẩy quá trình phân tách điện tích cảm ứng hiệu quả hơn nên rất có ích cho quá trình quang xúc tác phân hủy chất ô nhiễm.

Thêm vào đó, năng lượng vùng cấm của RM, RMR và RMG xác định từ phổ UV rắn và đồ thị Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ và năng lượng photo ($h\nu$) (Hình 3.8b, e) lần lượt là 1,99 eV; 1,88 eV và 2,17 eV. Kết quả này chứng minh rằng, sự có mặt của RHC trong nền bùn đỏ tạo thuận lợi cho sự hấp thụ ánh sáng và tạo ra trạng thái khuyết tật dẫn đến giảm năng lượng vùng cấm của vật liệu RMR do đó phù hợp làm chất xúc tác quang. Trong khi sự tổ hợp của RM và graphene làm giảm nhẹ khả năng hấp thụ ánh sáng do đó làm tăng nhẹ năng lượng vùng cấm của RMG. Tuy nhiên, giá trị năng lượng vùng cấm của RMG vẫn nhỏ so với một số loại vật liệu khác nên vẫn phù hợp để sử dụng như một chất xúc tác cho phản ứng quang hoặc các quá trình quang-Fenton. Để chứng minh giả thuyết này, đồ thị Mott-Schottky của RM, RMR và RMG được đo và đưa ra trong Hình 3.8c và f. Các kết quả này chỉ ra rằng các vật liệu này có độ dốc dương với dải phẳng (E_{fb}) là -0,56 eV; -1,61 eV và -0,62

eV với Ag/AgCl, có nghĩa là RM, RMR và RMG thuộc xúc tác quang loại n với các điện tử là các hạt mang điện chính. Hơn nữa, điện thế vùng dẫn (E_{cb}) của chất bán dẫn loại n nhỏ hơn E_{fb} của nó ít nhất là 0,1 V, vì vậy các giá trị E_{cb} của RM, RMR và RMG được dự đoán là -0.46 V; -1.51 V và -0.52 V với NHE (điện cực hydro thường) được tính theo biểu thức [86]:

$$E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.197 \text{ eV} \quad (3.2)$$

$$E_g = E_{VB} - E_{CB} \quad (3.3)$$

Hơn nữa, điện thế vùng hóa trị (E_{VB}) của tất cả các mẫu được tính theo biểu thức (5) với E_g là năng lượng vùng cấm, thu được từ phổ UV rắn. Như vậy, giá trị E_{VB} của RM, RMR và RMG được tính toán lần lượt là +2,45 V; +3,39 V và +2,69 V. Các giá trị này rất 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 bằng phương pháp quang xúc tác hoặc quá trình quang - Fenton. Vì vậy, kết hợp phổ XPS và phổ FT-IR có thể kết luận rằng vật liệu RMR và RMG có thể được sử dụng như một chất xúc tác cho quá trình phân hủy các chất ô nhiễm thông qua phương pháp quang-Fenton và siêu âm - quang - Fenton.

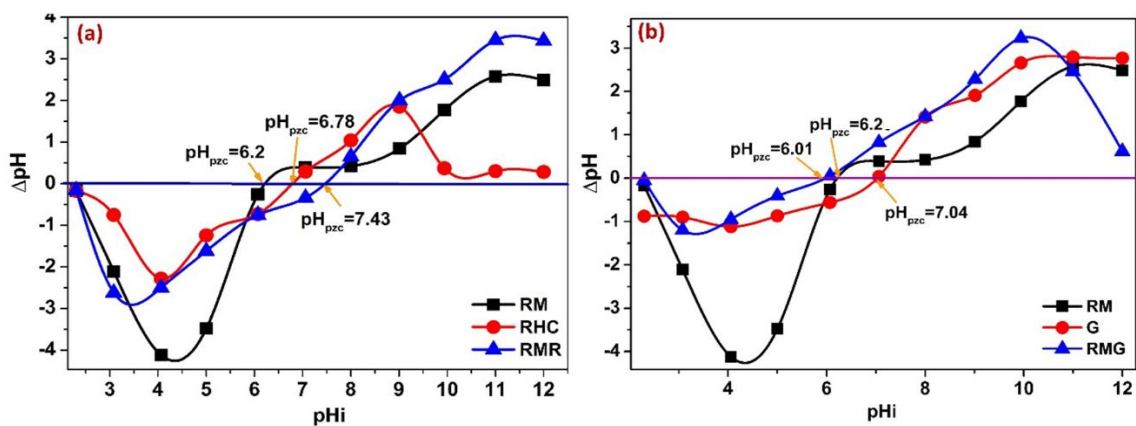
3.1.6. Điểm đẳng điện của vật liệu

Điểm đẳng điện là một yếu tố quan trọng do ảnh hưởng đến khả năng xử lý chất ô nhiễm của vật liệu. Điểm đẳng điện của một vật liệu trong dung dịch là giá trị pH mà tại đó điện tích bề mặt vật liệu bằng không. Điểm đẳng điện được xác định dựa trên giả định là các proton H^+ và các nhóm hydroxyl OH^- , các ion hấp phụ trên bề mặt vật liệu, quyết định điện tích bề mặt của vật liệu. Tại $pH < pH_{pzc}$, bề mặt vật liệu hấp phụ các ion H^+ do đó mang điện tích dương, trong khi đó, bề mặt vật liệu tích điện âm khi $pH > pH_{pzc}$ do vật liệu hấp phụ các ion OH^- .

Đồ thị xác định điểm đẳng điện của vật liệu RM, RHC và RMR được trình bày trong Hình 3.9a. Có thể thấy, điểm đẳng điện của bùn đỏ RM là $pH_{pzc}=6,20$, của than trấu RHC là $pH_{pzc}=6,78$, trong khi đó điểm đẳng điện của vật liệu tổ hợp RMR tăng lên $pH_{pzc}=7,43$. Sự khác nhau về điểm đẳng điện của vật liệu RMR so với hai vật liệu ban đầu là do khi biến tính bùn đỏ bằng than trấu xảy ra quá trình khử các

nhóm chức có tính axit (như nhóm $-\text{COOH}$, CO_3^{2-}) vì vậy các nhóm chức có tính bazơ (Fe-O, Si-O) tăng lên dẫn đến hoạt động của vật liệu RMR có tính bazơ mạnh hơn [107].

Tại $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,20$, bề mặt bùn đỏ tích điện dương trong các dung dịch có $\text{pH} < 6,20$ bởi vì khi đó xảy ra quá trình proton hóa do dung dịch giàu H^+ , trong khi đó bề mặt tích điện âm khi $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,20$ do quá trình hydroxyl hóa xảy ra. Tương tự, bề mặt than trâu tích điện dương khi $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,78$ và tích điện âm tại $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,78$, bề mặt vật liệu tổ hợp RMR tích điện dương khi $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} = 7,43$ và mang điện âm khi $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 7,43$. Kết quả này giải thích tại sao trong quá trình phân hủy CIP bằng quang – Fenton – siêu âm, vật liệu RMR cho hiệu suất phân hủy cao tại giá trị pH gần trung tính.



Hình 3.9. Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b)

Trong khi đó, điểm đẳng điện của graphene là $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,04$, của RM là $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,20$, trong khi đó điểm đẳng điện của vật liệu tổ hợp RMG giảm xuống $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,01$ (Hình 3.9b), thấp hơn so với điểm đẳng điện của RMR. Điều này có thể giải thích là do khi tổ hợp bùn đỏ với graphene bằng phương pháp điện hóa, quá trình khử các nhóm chức có tính bazơ (Fe-O, Si-O,...) vì vậy các nhóm chức có tính axit tăng lên dẫn đến hoạt động của vật liệu RMG có tính axit mạnh hơn làm cho độ âm điện của vật liệu RMG giảm đi so với nguyên liệu đầu.

Có thể thấy, tại $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,20$, bề mặt bùn đỏ mang điện tích dương, trong khi đó bề mặt tích điện âm khi $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 6,20$. Tương tự, bề mặt graphene mang

điện dương tại $pH < pH_{pzc} = 7,04$, mang điện âm khi $pH > pH_{pzc} = 7,04$. Bề mặt vật liệu tổ hợp RMG tích điện dương khi $pH < pH_{pzc} = 6,01$ và mang điện âm khi $pH > pH_{pzc} = 6,01$.

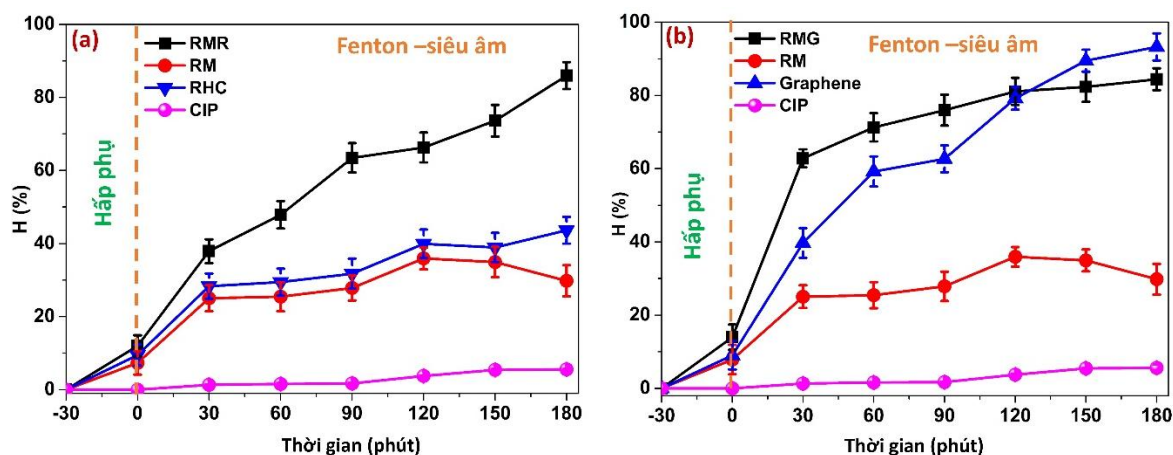
3.2. Xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp fenton siêu âm (SF)

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

Vật liệu xúc tác và siêu âm có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất phân hủy kháng sinh vì vậy khảo sát ảnh hưởng của vật liệu xúc tác và siêu âm để so sánh hiệu quả xử lý của nguyên liệu đầu và vật liệu tổ hợp là cần thiết. Kết quả được trình bày trong hình 3.10a cho thấy, nếu chỉ sử dụng siêu âm, hiệu suất loại bỏ kháng sinh CIP không đáng kể (5,57%). Khả năng hấp phụ CIP của các vật liệu RM, RHC và vật liệu tổ hợp RMR cũng tương đối thấp (<12%). Tuy nhiên, khi kết hợp siêu âm và vật liệu trong 30 phút đầu, hiệu suất phân hủy CIP bằng các vật liệu lần lượt tăng mạnh lên 25,02%; 28,33% và 37,91% chứng tỏ vai trò quan trọng của SF trong phân hủy CIP. Hiệu suất xúc tác phân hủy CIP của bùn đỏ (RM) đạt cao nhất là 35,92% sau 120 phút siêu âm, sau đó hiệu suất phân hủy giảm dần. Nguyên nhân là do: (1) Khi xử lý kháng sinh CIP bằng Fenton siêu âm sử dụng RM làm xúc tác đã xảy ra hai quá trình song song: (i) quá trình hấp phụ CIP vào các lỗ xốp của bùn đỏ và (ii) quá trình phân hủy CIP dưới tác dụng của xúc tác và siêu âm; (2) Các phân tử kháng sinh bị giải hấp khi thời gian siêu âm tăng lên 150 phút hoặc quá trình kết tụ của bùn đỏ xảy ra nên khả năng phân hủy CIP giảm. Trong khi đó, hiệu suất loại bỏ CIP của than trấu (RHC) tăng dần theo thời gian và đạt giá trị cao nhất (42,62%) sau 180 phút. Vì vậy, khi biến tính bùn đỏ bằng than trấu, vật liệu xúc tác thu được (RMR) có hiệu suất xử lý CIP tăng mạnh (đạt 85,97% sau 180 phút). Nguyên nhân là do sự có mặt của than trấu làm giảm sự kết tụ của bùn đỏ (quan sát thấy trong Hình 3.1 và 3.2), đồng thời làm tăng diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp trung bình của vật liệu do đó hiệu suất loại bỏ kháng sinh bằng vật liệu RMR tăng mạnh, chứng tỏ bùn đỏ đã được biến tính hiệu quả bằng than trấu.

Trong khi đó, từ Hình 3.10b có thể thấy, hiệu suất hấp phụ CIP bằng RM, graphene và RMG lần lượt là 7,86%; 9,03% và 13,97%. Sau khi siêu âm 30 phút, hiệu suất phân hủy CIP lần lượt tăng mạnh lên 32,83%; 25,02% và 39,71%, chỉ ra ảnh hưởng của SF đến hiệu suất loại bỏ CIP. Trong 120 phút đầu, hiệu suất phân hủy CIP bằng SF với sự hỗ trợ của vật liệu xúc tác RMG (81,10%) cao hơn hẳn so với vật liệu đầu (35,92% cho bùn đỏ và 79,22% cho graphene). Tuy nhiên, khi thời gian siêu âm tăng lên, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMG tăng không đáng kể, đạt 84,44%, trong khi hiệu suất phân hủy bằng bùn đỏ giảm nhẹ (29,93%) sau 180 phút, trong khi đó hiệu suất xử lý CIP bằng graphene tăng mạnh và đạt giá trị cao nhất (đạt 93,26% sau 180 phút), cao hơn cả hiệu suất loại bỏ CIP bằng vật liệu tổ hợp RMG. Có thể giải thích điều này như sau: (i) Vật liệu bùn đỏ có chứa tác nhân Fenton (Fe^{2+}/Fe^{3+}) nên có khả năng sử dụng như một chất xúc tác phân hủy kháng sinh CIP dưới tác dụng của siêu âm, tuy nhiên do khả năng dễ kết tụ của các thành phần khác trong bùn đỏ nên hiệu suất phân hủy CIP thấp. (ii) Vật liệu graphene không có khả năng phân hủy CIP, tuy nhiên do tổng thể tích lỗ xốp trung bình (mesopores) lớn, các lỗ xốp tập trung chủ yếu ở vùng mesopore nên có khả năng hấp phụ tốt do đó hiệu suất loại bỏ CIP khỏi dung dịch cao. (iii) Vật liệu tổ hợp RMG có diện tích bề mặt riêng lớn hơn bùn đỏ, sự kết tụ giảm, hơn nữa có chứa tác nhân Fenton nên hiệu suất phân hủy CIP bằng SF với sự hỗ trợ của vật liệu RMG cao. Khi thời gian xử lý CIP ≥ 150 phút, hiệu suất loại bỏ CIP bằng RMG thấp hơn so với của graphene là do các trung tâm hoạt động và các lỗ xốp của RMG đã bị che lấp nhiều bởi chất ô nhiễm, trong khi khả năng hấp phụ CIP của graphene vẫn tiếp tục tăng. Tuy nhiên, do graphene loại bỏ CIP khỏi dung dịch nhờ hấp phụ nên cần xử lý chất thải thứ cấp, trong khi RMG có khả năng xúc tác phân hủy CIP thành các thành phần ít ô nhiễm hơn. Vì vậy, RMG vẫn thể hiện ưu điểm vượt trội hơn graphene. Kết quả cũng chứng tỏ bùn đỏ được tổ hợp với graphene giúp cải thiện khả năng phân hủy kháng sinh một cách hiệu quả so với bùn đỏ ban đầu.



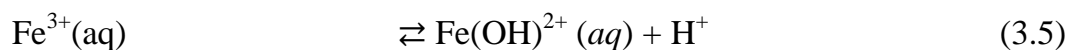
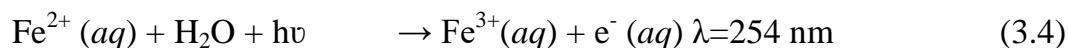
Hình 3.10. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b) và siêu âm (CIP) đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng Fenton siêu âm (pH 5,2; $C_0=10$ mg/L; $t=180$ phút; $V=100$ mL)

So sánh hiệu suất loại bỏ CIP khi sử dụng RMR và RMG như là xúc tác Fenton, kết quả cho thấy hiệu quả tương đương, chứng tỏ bùn đỏ được biến tính hiệu quả bằng cả than trâu và graphene.

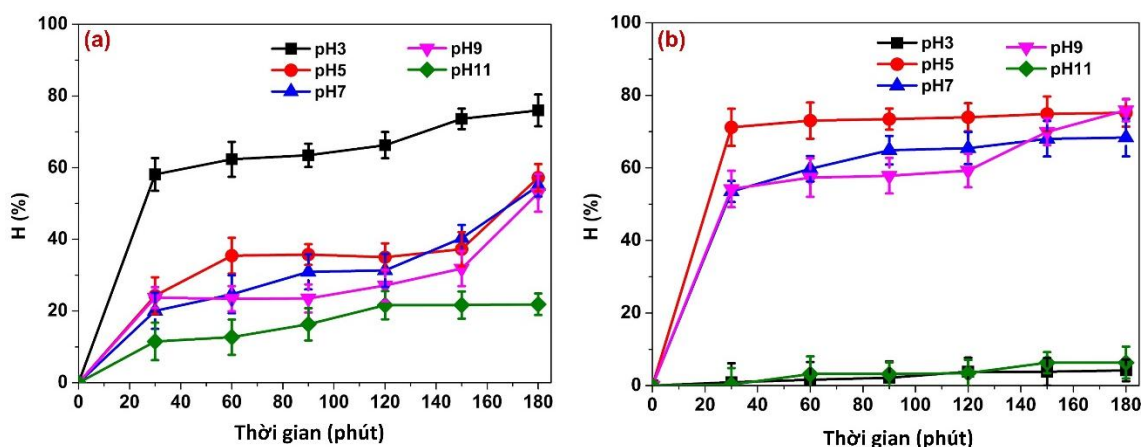
3.2.1.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SF

Khảo sát ảnh hưởng của pH để tìm ra giá trị pH tối ưu cho quá trình xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp Fenton siêu âm là rất cần thiết bởi vì sự thay đổi của pH có thể ảnh hưởng đến nồng độ Fe^{2+} . pH cũng là yếu tố ảnh hưởng đến điện tích bề mặt vật liệu cũng như sự phân ly của chất ô nhiễm [28] do đó ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm bằng xúc tác Fenton kết hợp với siêu âm, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ cũng như khả năng sinh ra gốc $\cdot OH$, tác nhân làm tăng hoặc giảm hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm. Như chỉ ra trong Hình 3.11a, có thể thấy rằng hiệu suất phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm 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. Điều này có thể giải thích là do trong môi trường axit (pH 3), lượng Fe^{3+} hòa tan tốt nhất, quá trình Fenton (xảy ra tốt nhất tại pH = 2÷3,5) có thể sinh ra nhiều gốc $\cdot OH$ hơn [89] do đó khả năng oxi hóa cao hơn giúp tăng cường hiệu suất phân hủy CIP [164]. Khi pH tăng, hàm lượng OH^- tăng dẫn đến tăng khả năng tác nhân Fenton (Fe^{2+}/Fe^{3+})

tương tác với OH^- sinh ra các dạng kết tủa kém hoạt động (FeOOH , $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3^{3+}(\text{OH})_2^{5+}$) [101, 58] (phản ứng 3.4-3.6) do đó hàm lượng gốc $\cdot\text{OH}$ sinh ra càng giảm, vì vậy hiệu suất phân hủy CIP giảm dần. Hơn nữa, các phản ứng Fenton không thuận lợi [38] và các ion H^+ bị bắt theo phản ứng 3.6 [149, 154].



Như vậy pH 3 được coi là pH tối ưu cho quá trình phân hủy CIP bằng phương pháp Fenton siêu âm với xúc tác RMR và pH 5 đối với RMG và được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3.11. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm sử dụng xúc tác RMR (a) và RMG (b) ($C_0=20$ ppm, $t=180$ phút, $m=0,1$ g, $V=100$ mL)

Quan sát Hình 3.11b cho thấy, quá trình phân hủy CIP bằng RMG + Fenton siêu âm khác với quá trình phân hủy CIP bằng RMR + Fenton siêu âm. Trong khi CIP phân hủy tốt nhất tại pH3 với sự có mặt của RMR thì quá trình phân hủy CIP với sự xuất hiện của RMG diễn ra thuận lợi tại pH = 5÷9, trong đó 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). Từ hình 3.8 b, có thể thấy tại pH<6,01, bề mặt vật liệu mang điện tích dương (RMG^+) do quá trình proton hóa FeOOH và $\text{Al}(\text{OH})_3$ thành các dạng FeOOH_2^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ và $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ trong khi tại pH>6,01, bề mặt vật liệu tích

điện âm (RMG⁻) do quá trình nhường proton tạo thành các dạng FeOO⁻, Al(OH)₄⁻ [165]. Tại pH<5,9±0,15, CIP tồn tại ở dạng cation (CIP⁺) và khi pH>8,89±0,11 tồn tại ở dạng anion (CIP⁻), từ 5,95≤pH≤8,89 CIP tồn tại ở dạng trung hòa [115]. Như vậy, tại pH<5 hoặc pH>9 nồng độ ion H⁺ hoặc OH⁻ lớn nên quá trình proton hóa hoặc nhường proton của FeOOH và Al(OH)₃ xảy ra mạnh nên cation CIP⁺ hoặc anion CIP⁻ khó tiếp xúc với trung tâm xúc tác vì vậy hiệu suất phân hủy CIP tại pH=3 và pH=11 thấp. Trong khi đó, tại 5≤pH≤9, nồng độ ion H⁺ hoặc OH⁻ nhỏ do đó quá trình proton hóa FeOOH và Al(OH)₃ xảy ra yếu hơn nên cation CIP⁺, phân tử CIP và anion CIP⁻ tiếp xúc với tâm xúc tác tốt hơn dẫn đến hiệu suất phân hủy tại pH 5, 7 và 9 cao [5]. Quá trình tương tác giữa CIP và vật liệu xúc tác RMG được tóm tắt trong Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Tương tác giữa CIP và RMG tại các giá trị pH khác nhau

pH	3-5	5-6,01	6,01-7,0	7,0-9,0	>9,0
RMG	+	+	-	-	-
CIP	+	+	0		-
C _{H+} /OH ⁻	C _{H+} lớn	C _{H+} nhỏ	C _{H+} nhỏ	C _{OH-} nhỏ	C _{OH-} lớn
Tương tác	Đẩy mạnh	Đẩy yếu	Van der Waals, đẩy yếu	Đẩy yếu	Đẩy mạnh

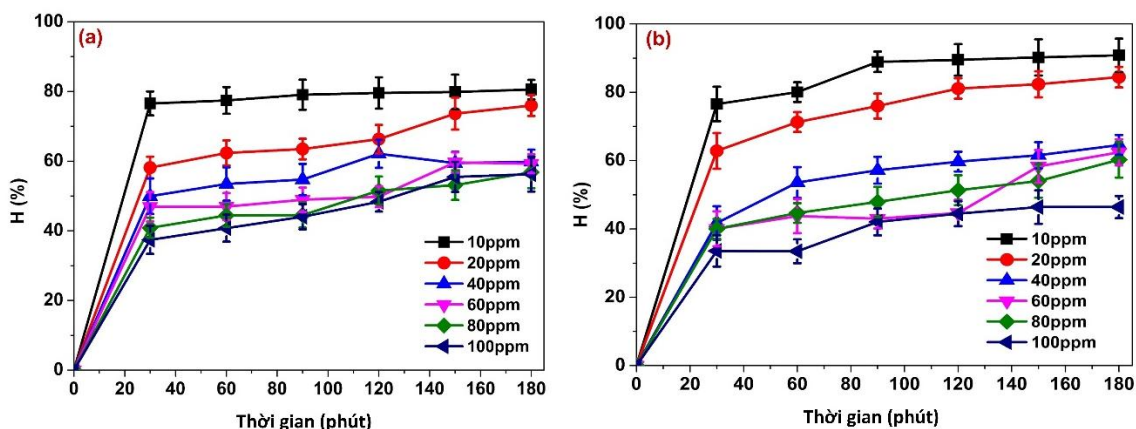
3.2.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian siêu âm đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SF

Nồng độ đầu của chất ô nhiễm ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng phương pháp Fenton siêu âm với sự có mặt của xúc tác RMR và RMG. Nồng độ đầu sẽ làm tăng khả năng khuếch tán của chất ô nhiễm đến bề mặt chất xúc tác dẫn đến tốc độ phân hủy tăng lên [3]. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trong Hình 3.12. Từ Hình 3.12, có thể thấy khi nồng độ CIP ban đầu nhỏ (10 mg/L), hiệu suất phân hủy kháng sinh tăng nhanh và đạt giá trị cao nhất (80,05% đối với RMR và 90,02% đối với RMG) sau 180 phút. Hiệu suất giảm dần (75,97% ÷ 56,23% đối với RMR và 84,35% ÷ 46,44% đối với RMG) khi nồng độ đầu của

CIP tăng dần từ 20 ÷ 100 mg/L. Điều này được giải thích như sau: (i) Lượng chất xúc tác RMR và RMG không đổi nên số lượng các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác không đổi, đồng thời nồng độ oxy hòa tan trong dung dịch và cường độ siêu âm cũng không thay đổi do đó tốc độ tạo gốc $\cdot\text{OH}$ không đổi trong quá trình phân hủy; (ii) Khi nồng độ đầu của CIP thấp, các trung tâm hoạt động chưa được lấp đầy bởi các phân tử CIP nên khả năng phân hủy cao, hơn nữa, lượng gốc $\cdot\text{OH}$ sinh ra trên bề mặt xúc tác đủ lớn để phân hủy hết lượng CIP hấp phụ trên bề mặt xúc tác vì vậy hiệu suất phân hủy cao. Tuy nhiên, khi nồng độ CIP tăng lên (40-80 mg/L), số lượng phân tử CIP cũng tăng nhanh kéo theo sự hấp phụ của các ion hydroxyl (OH^-) trên cùng số tâm hoạt động này giảm, nghĩa là tốc độ hình thành nên gốc $\cdot\text{OH}$ giảm theo, các trung tâm hoạt động này bị che phủ kín nên tốc độ phân hủy CIP giảm dần. Khi nồng độ CIP tăng lên 100 mg/L, các trung tâm hoạt động bị lấp đầy gần hết bởi các phân tử CIP do vậy lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$ giảm đáng kể dẫn đến hiệu suất phân hủy CIP giảm đáng kể. Ngoài ra, kết quả cũng cho thấy, khi nồng độ CIP ban đầu tăng lên 100 mg/L, hiệu suất phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm với xúc tác RMG (46,44%) giảm mạnh hơn so với RMR (56,23%) là do ở nồng độ cao, nhiều trung tâm hoạt động của RMG đã bão hòa nên khả năng hấp phụ của CIP trên bề mặt RMG giảm đi dẫn đến giảm hiệu suất phân hủy CIP.

Thời gian siêu âm cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng cả hai loại xúc tác do ảnh hưởng đến lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ (tác nhân khơi mào cho các phản ứng phân hủy CIP) sinh ra. Từ Hình 3.12 có thể thấy, khi thời gian siêu âm tăng từ 30 lên 180 phút thì khả năng phân hủy CIP tăng dần ở tất cả các nồng độ khảo sát do đó hiệu suất xử lý CIP tăng. Ở nồng độ CIP ban đầu nhỏ (10 mg/L), hiệu suất phân hủy CIP tăng nhanh trong 30 phút đầu (đạt 76,54% với RMR và 76,26% với RMG), sau đó thay đổi không đáng kể theo thời gian (đạt 80, 55% sau 180 phút) đối với RMR và tăng mạnh hơn (90, 27% sau 180 phút) với RMG. Đối với các nồng độ khác, xu hướng tương tự cũng được quan sát thấy, tuy nhiên hiệu suất phân hủy giảm dần khi nồng độ tăng lên. Tuy nhiên, khi thời gian siêu âm tăng, lượng gốc $\cdot\text{OH}$ tạo ra nhiều hơn do đó tốc độ phân hủy

CIP tại tất cả các nồng độ khảo sát đều tăng lên. Sau 150 phút siêu âm, hiệu suất phân hủy thay đổi không đáng kể. Như vậy thời gian siêu âm có ảnh hưởng rõ hơn đến hiệu suất phân hủy CIP.

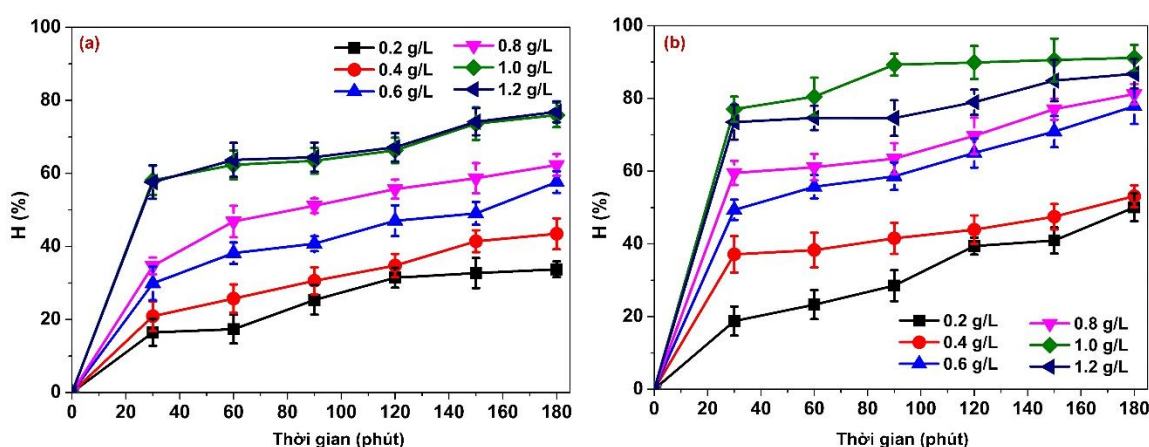


Hình 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ CIP ban đầu đến hiệu suất phân hủy bằng Fenton siêu âm + RMR tại pH 3 (a) và RMG tại pH 5 (b) ($t=180$ phút, $m=0,1$ g, $V = 100$ mL)

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

Lượng vật liệu xúc tác là một trong các yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP. Khi tăng khối lượng chất xúc tác, khả năng tiếp xúc giữa chất xúc tác và CIP cũng tăng lên dẫn đến lượng CIP được phân hủy tăng lên. Vì vậy, cần nghiên cứu ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác nhằm tối ưu hiệu quả xúc tác. Kết quả đưa ra trong Hình 3.13 cho thấy, 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 do số lượng trung tâm xúc tác trên bề mặt xúc tác tăng, lượng lỗ xốp có kích thước trung bình tăng kéo theo số tâm xúc tác tăng nên lượng các ion hydroxyl (OH^\cdot) hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng lên vì vậy tốc độ sinh ra gốc OH^\cdot tăng nhanh, trong khi số lượng phân tử CIP không đổi. Khi lượng xúc tác là 0,2 g/L, hiệu suất phân hủy CIP tăng chậm (16,44% với RMR và 16,47% với RMG sau 30 phút) và lần lượt đạt 33,7% và 33,08% sau 180 phút. Khi lượng xúc tác tăng lên 0,4 g/L; 0,6 g/L; 0,8 g/L, hiệu suất tăng dần lên 43,46%; 57,62%; 62,31% và 53,56%; 77,87%; 80,99% sau 180 phút. Với lượng xúc tác sử dụng là 1,0 g/L và 1,2 g/L, hiệu suất loại bỏ CIP

bằng RMR thay đổi không đáng kể (lần lượt là 75,97%; 76,88%) trong khi hiệu suất loại bỏ CIP bằng RMG tăng mạnh lên 91,28% trước khi giảm nhẹ xuống và 86,93% khi khối lượng RMG tăng lên 1,2 g/L [5]. Khi lượng chất xúc tác tiếp tục tăng lên 1,2 g/L, quá trình hấp phụ CIP trên bề mặt xúc tác đã đạt đến trạng thái bão hòa nên có thể xảy ra quá trình giải hấp CIP dẫn đến hiệu suất phân hủy giảm nhẹ. Do đó, lượng xúc tác là 1,0 g/L được lựa chọn là giá trị tối ưu cho quá trình Fenton siêu âm phân hủy CIP bằng RMR và RMG. Ngoài ra, có thể thấy hiệu suất loại bỏ CIP bằng RMG cao hơn đáng kể so với RMR trong suốt quá trình xử lý.



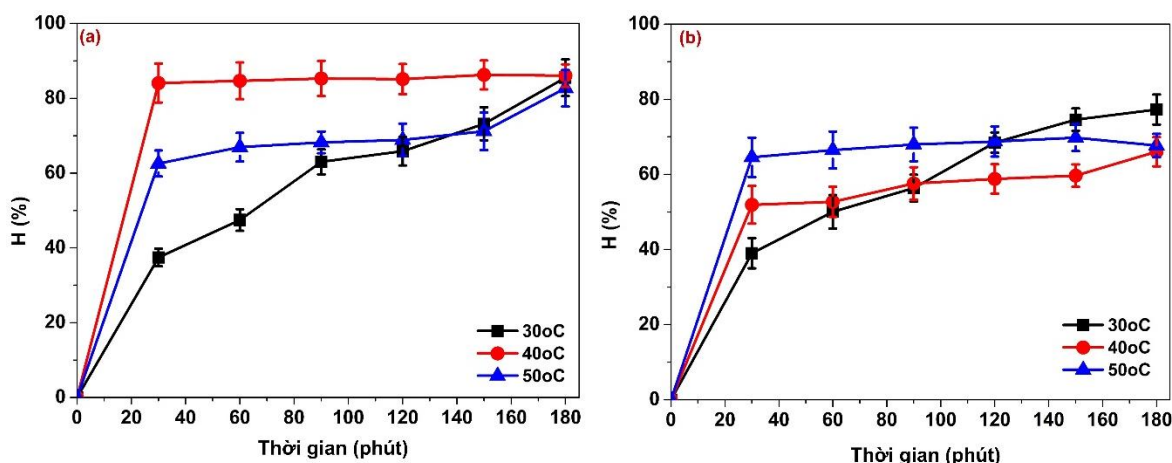
Hình 3.13. Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác RMR (a) (tại pH 3) và RMG (b) (tại pH 5) đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP ($C_0=20$ mg/L, $t=180$ phút, $V=100$ mL)

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

Nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng phân hủy, vì vậy khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy được tiến hành. Kết quả được chỉ ra trong Hình 3.14.

Từ Hình 3.14a có thể thấy, khi nhiệt độ tăng từ 30 lên 50 °C, hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng Fenton siêu âm với xúc tác 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%). Điều này giải thích như sau: Khi nhiệt độ tăng từ 30 lên 40 °C, (i) năng lượng trung bình của chất phản ứng và tỉ lệ các phân tử hoạt động trên một đơn vị thể tích đều tăng dẫn đến số lần va chạm hiệu quả tăng, từ đó giúp tăng tốc độ phản ứng hóa học; (ii) nhiệt độ tăng làm giảm ngưỡng tạo bong bóng, do đó lượng bong bóng tạo ra nhiều

hơn dẫn đến tốc độ tạo ra gốc tự do tăng. Ngược lại, ở nhiệt độ thấp hơn (30 °C), khả năng hòa tan của khí cao hơn nên có đủ lượng O₂ cung cấp để tạo ra nhiều gốc ·OH hơn cho phản ứng, tuy nhiên, quá trình khuếch tán của CIP đến bề mặt vật liệu RMR giảm đi, vì vậy hiệu suất phân hủy kháng sinh cũng giảm đi. Trong khi đó, ở nhiệt độ cao hơn (50 °C), khả năng hòa tan của khí giảm, độ nhớt của chất lỏng giảm, ngưỡng tạo bong bóng giảm nên sinh ra quá nhiều bong bóng do sự tán xạ và suy giảm, do đó làm suy yếu năng lượng siêu âm [145]. Vì vậy, hiệu suất phân hủy CIP giảm đi. Kết quả trên Hình 3.14a cũng cho thấy, khi thời gian siêu âm tăng lên 180 phút, hiệu suất phân hủy CIP tại 3 nhiệt độ khảo sát xấp xỉ nhau do đó, nhiệt độ tối ưu được lựa chọn cho quá trình phân hủy CIP bằng RMR là 30 °C.



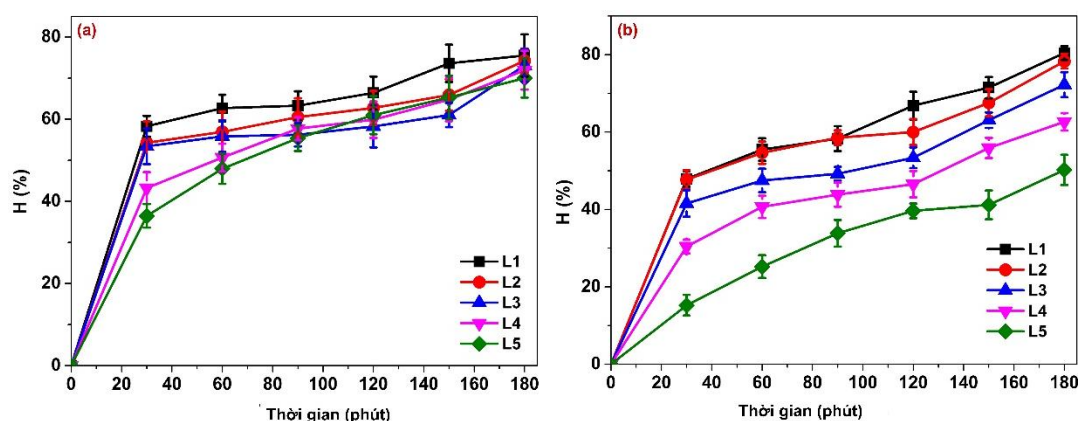
Hình 3.14. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (pH 3) (a) và RMG (pH 5) (b) C₀=10 mg/L, t=180 phút, m=1,0 g/L, V=100 mL)

Khác với RMR, trong khoảng từ 0 đến 90 phút, 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. Rõ ràng ở nhiệt độ thấp (30 °C), quá trình hòa tan của khí O₂ vào trong nước cao hơn so với ở nhiệt độ cao (40, 50 °C) (theo định luật Henry) [75], tuy nhiên, trong 90 phút đầu, mặc dù lượng O₂ hòa tan tại 30 °C cao hơn so với tại 40 và 50 °C nhưng do tốc độ khuếch tán đến bề mặt vật liệu thấp hơn nên hiệu suất loại bỏ CIP vẫn thấp hơn. Khi thời gian siêu âm tăng lên 120 phút, lượng O₂ hòa tan đủ lớn, hơn nữa tốc độ

khuếch tán O_2 đến bề mặt vật liệu cũng tăng lên do quá trình khuếch tán vào lỗ xốp nên hiệu suất loại bỏ CIP tăng lên. Như vậy, nhiệt độ tối ưu cho quá trình phân hủy CIP với xúc tác RMG là $30\text{ }^\circ\text{C}$, 180 phút.

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

Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác đối với quá trình xử lý kháng sinh trong nước là rất quan trọng do ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý cũng như giá thành của vật liệu. Vật liệu RMR và RMG sau mỗi lần sử dụng làm vật liệu xúc tác phân hủy CIP sẽ được lọc và rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô trước khi tiếp tục tái sử dụng để xử lý dung dịch kháng sinh CIP. Quá trình tái sử dụng vật liệu xúc tác được lặp lại 5 lần. Kết quả được đưa ra trong Hình 3.15a chỉ ra rằng hiệu suất phân hủy CIP bằng vật liệu RMR tái sử dụng giảm dần (75% trong lần thứ nhất giảm xuống 70% sau 5 lần tái sử dụng) nhưng không đáng kể chứng tỏ hoạt tính xúc tác của vật liệu RMR ổn định tốt. Có thể thấy, trong cả 5 lần tái sử dụng vật liệu xúc tác RMR để phân hủy CIP, hiệu suất tăng khi thời gian siêu âm tăng lên, và hiệu suất trong lần sau nhỏ hơn trong lần trước khi so sánh ở cùng khoảng thời gian xử lý. Tuy nhiên, trong lần tái sử dụng thứ 3 đến lần thứ 5, hiệu suất phân hủy sau 90 phút không tuân theo quy luật này nữa, có thể là do quá trình rửa giải chưa đạt hiệu quả tốt.



Hình 3.15. Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu RMR (pH 3) (a), và RMG (pH 5) (b) ($C_0=20\text{ mg/L}$, $t=180\text{ min}$, $m=1,0\text{ g/L}$, $V=100\text{ mL}$)

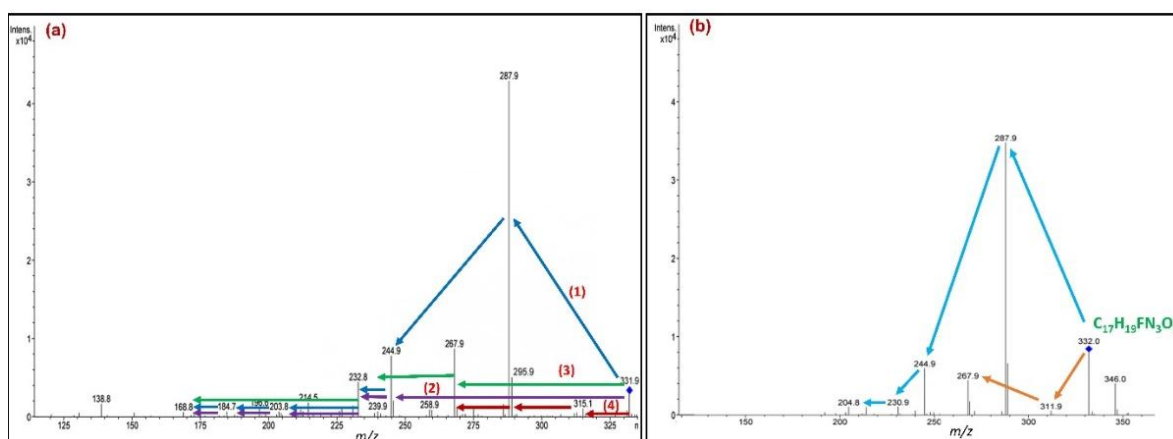
Cũng như khi sử dụng RMR, hiệu suất phân hủy Fenton siêu âm CIP bằng vật liệu RMG (Hình 3.15b) cũng giảm khi số lần tái sử dụng tăng (80,5% trong lần thứ nhất giảm xuống 50,2% sau lần tái sử dụng thứ 5). Có thể thấy, hiệu suất loại bỏ CIP trong dung dịch bằng vật liệu RMG (80,5%) cao hơn so với của RMR (75%), tuy nhiên, sau 5 lần tái sử dụng, hiệu suất phân hủy CIP bằng vật liệu RMG giảm mạnh hơn so với vật liệu xúc tác RMR. Lý do là vì vật liệu RMG có diện tích bề mặt riêng và tổng thể tích lỗ xốp trung bình lớn hơn so với của vật liệu RMR nên quá trình loại bỏ CIP xảy ra mạnh hơn do hấp phụ đồng thời với phân hủy bằng siêu âm. Tuy nhiên, sau 5 lần tái sử dụng, hiệu suất loại bỏ CIP giảm đáng kể có thể là do quá trình hấp phụ xảy ra mạnh hơn quá trình phân hủy nên các lỗ xốp bị lấp đầy bởi các phân tử chất ô nhiễm.

3.2.2. Cơ chế xử lý kháng sinh

Kháng sinh CIP bị phân hủy thành các mảnh nhỏ hơn dưới tác dụng của siêu âm kết hợp với vật liệu xúc tác RMR. Để chứng minh luận điểm này, phổ LC/MS của dung dịch sau quá trình phân hủy đã được đo. Đồng thời, động học quá trình phân hủy cũng được tính toán. Từ kết quả phân tích phổ LC/MS và động học quá trình, cơ chế phân hủy giả thuyết được đưa ra.

3.2.2.1. Phổ LC/MS của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Các mảnh của CIP được tạo thành do mất các nhóm chức $-F$, $-CO_2$ (của nhóm carboxylic) hay các nhóm $-CH_3CH_2N$, $-CH_2$, CN của vòng piperazine [170] hay do các phản ứng mở vòng carbon, và sản phẩm cuối cùng của quá trình oxi hóa có thể ít độc hại hơn [150, 32]. Phổ LC/MS quá trình phân mảnh của CIP bằng Fenton siêu âm với xúc tác RMR và RMG được trình bày trong Hình 3.16.



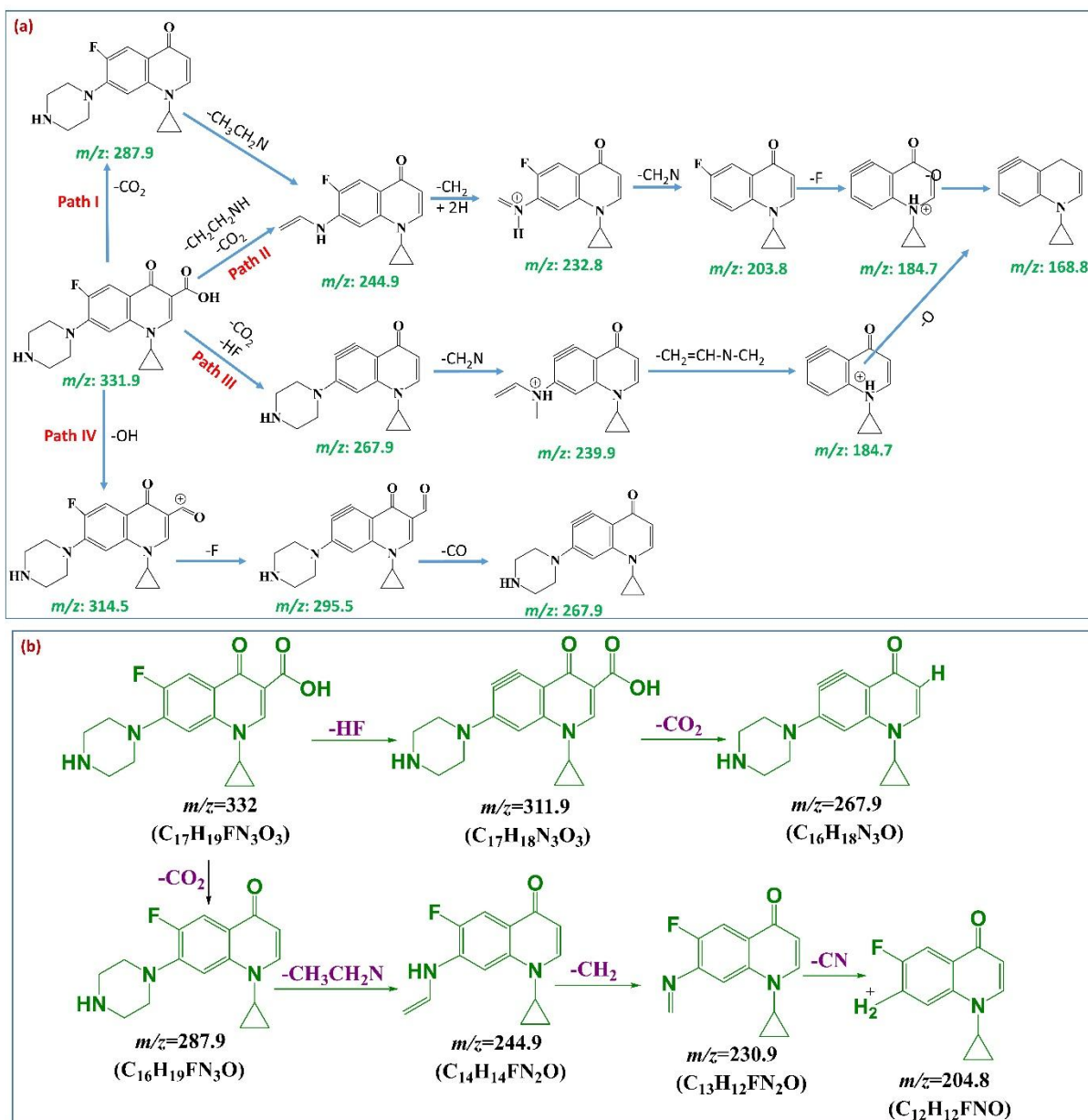
Hình 3.16. Phổ LC/MS của quá trình phân mảnh CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (a) và RMG (b)

Từ Hình 3.16 a, có thể thấy CIP có khối lượng phân tử là 331,9 g/mol bằng kỹ thuật phun mù điện tử ESI (+) tạo ra các ion dương tương ứng với chế độ ghi phổ full-scan sẽ thu được mảnh ion con ($m/z = 331,9$). Quá trình phân mảnh của phân tử mẹ CIP dưới tác dụng của Fenton siêu âm + RMR có thể chia thành 4 hướng: (1) Từ phân tử mẹ ($m/z = 331,9$) phân chia thành mảnh có $m/z=287,9$ trước khi phân hủy thành mảnh nhỏ hơn có $m/z=244,9$. Quá trình phân hủy tiếp tục thành các mảnh nhỏ hơn có m/z lần lượt là 232,8; 203,8; 184,7 và 168,8. (2) Từ $m/z = 331,9$ phân hủy trực tiếp thành mảnh nhỏ hơn có $m/z = 244,9$ trước khi tiếp tục quá trình phân hủy như trong hướng 1. (3) Từ $m/z = 331,9$ phân mảnh thành ion con có $m/z=267,9$ sau đó tiếp tục tạo thành mảnh ion con với $m/z=239,9$ và cuối cùng là tạo thành ion con có $m/z=168,8$. (4) Phân tử mẹ phân hủy thành ion con có $m/z=315,1$ sau đó tiếp tục phân mảnh thành ion với $m/z=167,9$.

Khác với RMR, quá trình phân mảnh của phân tử mẹ CIP dưới tác dụng của Fenton siêu âm + RMG (Hình 3.16b) đơn giản hơn, có thể chia thành 2 hướng: (1) Từ phân tử mẹ ($m/z = 332$) phân chia thành mảnh có $m/z=311,9$ trước khi phân hủy thành mảnh nhỏ hơn có $m/z=267,9$. (2) Từ $m/z = 332$ phân hủy trực tiếp thành mảnh nhỏ hơn có $m/z = 287,9$ trước khi tiếp tục quá trình phân hủy như thành ion con có $m/z=244,9$ sau đó tiếp tục tạo thành mảnh ion con với $m/z=230,9$ và cuối cùng là tạo thành ion con có $m/z=204,8$.

Từ phổ LC/MS, sơ đồ quá trình phân mảnh CIP bằng Fenton siêu âm với xúc tác RMR và RMG được đề xuất dựa trên dữ liệu phổ từ trang web <https://cfmid.wishartlab.com/> và các tài liệu tham khảo khác [125, 162, 147] như trong Hình 3.17.

Từ Hình 3.17a, có thể thấy, phân tử mẹ ($C_{17}H_{19}FN_3O_3$, $m/z=331,9$) được proton hóa bằng ion phun điện tử ESI (+) 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 khác nhau. Theo hướng 1, phân tử mẹ phân cắt nhóm $-CO_2$ (của nhóm carboxylic) tạo thành ion con $C_{16}H_{19}FN_3O$ ($m/z=287,9$). Sau đó, ion con $C_{16}H_{19}FN_3O$ tiếp tục cắt nhóm $-CH_3CH_2N$ của vòng piperazine sinh ra phân mảnh $C_{14}H_{14}FN_2O$ ($m/z=244,9$) trước khi phân cắt nhóm $-CH_2$ (phần còn lại của vòng piperazine) tạo thành phân mảnh $C_{13}H_{14}FN_2O$ ($m/z=232,8$). $C_{13}H_{14}FN_2O$ tiếp tục phân cắt nhóm $-CH_2N$ còn lại của vòng piperazine để thu được ion con $C_{12}H_{11}FNO$ ($m/z=203,8$). Cuối cùng, phân mảnh $C_{12}H_{11}FNO$ loại nhóm $-F$ thu cho ion con $C_{12}H_{11}NO$ ($m/z=184,7$), sau đó cắt nhóm $-O$ tạo ra phân mảnh $C_{12}H_{11}N$ ($m/z=168,8$). Theo hướng thứ 2, phân tử mẹ phân cắt đồng thời nhóm $-CH_2CH_2NH$ của vòng piperazine và $-CO_2$ của nhóm carboxylic cho peak $m/z=244,9$ tương ứng với phân mảnh $C_{14}H_{14}FN_2O$. Quá trình sau đó tiếp tục như trong hướng 1. Trong khi đó, theo hướng 3, phân tử mẹ phân cắt đồng thời nhóm $-HF$ và nhóm $-CO_2$ tạo ra phân mảnh $C_{16}H_{18}N_3O$ ($m/z=267,9$) trước khi phân cắt nhóm $-CH_2N$ từ vòng piperazine cho pic tại $m/z=239,9$ tương ứng với ion con $C_{15}H_{16}N_2O$. Phần còn lại của vòng piperazine ($-CH_2=CH-N-CH_2$) tiếp tục được phân cắt tạo thành ion con $C_{12}H_{11}NO$ ($m/z=184,7$), tiếp theo loại nhóm $=O$ cho ra peak tại $m/z=168,8$ tương ứng với phân mảnh $C_{12}H_{11}N$. Theo hướng 4, phân tử mẹ phân cắt nhóm $-OH$ của carboxylic cho ra ion con $C_{17}H_{18}N_3FO_2$ ($m/z=314,5$), sau đó tiếp tục mất nhóm $-F$ tạo thành phân mảnh $C_{17}H_{18}N_3O_2$ ($m/z=295,5$). Cuối cùng, phân mảnh $C_{17}H_{18}N_3O_2$ cắt nhóm $-CO$ (phần còn lại của nhóm carboxylic) cho ra ion con $C_{16}H_{18}N_3O$ ($m/z=267,9$). Như vậy, Fenton siêu âm + RMR có thể phân hủy CIP thành các phân tử có mảnh nhỏ hơn với mảnh nhỏ nhất là $C_{12}H_{11}N$ ($m/z=168,8$).



Hình 3.17. Quá trình phân mảnh của CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (a) và RMG (b)

Khác với quá trình phân hủy CIP bằng RMR, quá trình phân hủy CIP bằng RMG (Hình 3.17b) xảy ra như sau: đầu tiên, phân tử mẹ ($m/z=332$, $C_{17}H_{19}FN_3O_3$) cắt nhóm $-HF$ tạo thành phân mảnh con có $m/z=311,9$ tương ứng với công thức phân tử là $C_{17}H_{18}N_3O_3$, sau đó tiếp tục cắt nhóm $-CO_2$ của nhóm carboxylic sinh ra phân mảnh $C_{16}H_{18}N_3O$ ($m/z=267,9$). Ngoài ra, theo một hướng khác, phân tử mẹ cắt nhóm $-CO_2$ thu được phân mảnh $C_{16}H_{19}FN_3O$ ($m/z=287,9$). Trong bước tiếp theo,

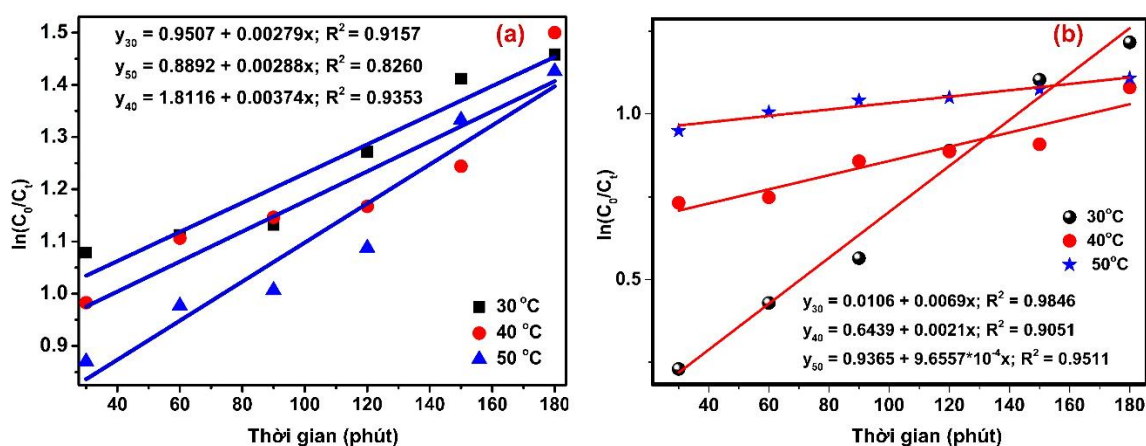
phân mảnh $C_{16}H_{19}FN_3$ cắt nhóm $-CH_3CH_2N$ của vòng piperazine cho ra mảnh con $C_{14}H_{14}FN_2O$ ($m/z=244,9$) trước khi cắt nhóm $-CH_2$ của vòng piperazine tạo ra phân mảnh $C_{13}H_{12}FN_2O$ ($m/z=230,9$). Cuối cùng, phần còn lại của vòng ($-CN$) được cắt sinh ra mảnh con $C_{12}H_{12}FNO$ ($m/z=204,8$). Vậy sản phẩm cuối cùng của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMG là $C_{12}H_{12}FNO$ ($m/z=204,8$), có cấu trúc phức tạp hơn so với sản phẩm của quá trình phân hủy bằng RMR là $C_{12}H_{11}N$ ($m/z=168,8$). Điều này có thể giải thích là do RMR có chứa các thành phần (các oxit kim loại từ bùn đỏ kết hợp SiO_2 từ than trâu) có khả năng xúc tác tốt hơn [77], trong khi đó thành phần của RMG chỉ chứa các oxit kim loại từ bùn đỏ nên khả năng xúc tác phân hủy chất ô nhiễm yếu hơn.

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

Để đánh giá đặc điểm động học phản ứng phân hủy CIP trong dung dịch bằng Fenton siêu sử dụng xúc tác RMR và RMG tại các nhiệt độ khác nhau, mô hình động học giả bậc 1 (phương trình 3.7) được thiết lập cho phản ứng oxi hóa CIP bằng gốc $\cdot OH$, $\cdot OOH$ [173].

$$\ln(C_0/C_t) = k_1 t + C \quad (3.7)$$

Với C_0 là nồng độ CIP ban đầu (mg/L) và C_t là nồng độ CIP tại thời điểm t (mg/L). Kết quả được đưa ra trong Hình 3.18, trong khi kết quả tính toán được trình bày trong Bảng 3.6.



Hình 3.18. Mô hình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SF +RMR (a) và RMG (b)

Bảng 3.6. Các thông số tính toán từ các mô hình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SF +RMR hoặc RMG

Vật liệu	Nhiệt độ (°C)	Phương trình	Các thông số		
			R ²	k ₁ (phút ⁻¹)	C
RMR	30	$y_{30} = 0,00279x + 0,9507$	0,9157	0,00279	0,9507
	40	$y_{40} = 0,00288x + 0,8892$	0,8260	0,00288	0,8892
	50	$y_{50} = 0,00374x + 1,8116$	0,9554	0,00374	1,8116
RMG	30	$y_{30} = 0,0069x + 0,0106$	0,9846	0,00694	0,0106
	40	$y_{40} = 0,0021x + 0,6439$	0,9051	0,00214	0,6439
	50	$y_{50} = 9,6557 \cdot 10^{-4}x + 0,9365$	0,9511	$9,6557 \cdot 10^{-4}$	0,9365

Có thể thấy, mô hình động học giả bậc 1 phù hợp để mô tả quá trình phân hủy kháng sinh CIP bằng RMR tại 30 °C và 50 °C (với hệ số tương quan $R^2 > 0,91$) hơn tại 40 °C ($R^2 = 0,8260$) (Hình 3.18a). Hơn nữa, theo bảng 3.6, tốc độ quá trình phân hủy CIP tính toán theo tất cả các nhiệt độ khảo sát đều tăng khi nhiệt độ tăng chứng minh quá trình phân hủy là quá trình thu nhiệt. Tại 30 °C, hằng số tốc độ phân hủy là 0,00279 phút⁻¹ sau đó tăng lên 0,00288 phút⁻¹ ở 40 °C và đạt giá trị cao nhất là 0,00374 phút⁻¹ khi nhiệt độ tăng lên 50 °C. Điều này có thể giải thích là do quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm xảy ra như sau: (i) quá trình siêu âm tạo ra nhiệt độ cao và áp suất cao do đó thúc đẩy quá trình tạo ra các gốc tự do $\cdot\text{OH}$; (ii) các gốc này tấn công trực tiếp vào các phân tử chất ô nhiễm trong dung dịch hoặc kết hợp với các gốc $\cdot\text{OH}$ khác để tạo ra H_2O_2 , sau đó H_2O_2 tương tác với $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ tạo ra gốc $\cdot\text{OOH}$. Khi nhiệt độ tăng, tốc độ tiêu thụ H_2O_2 để tạo ra các gốc $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ cũng tăng lên thay vì phân hủy thành O_2 và H_2 như ở nhiệt độ thường [168]. Trong khi đó, nồng độ kháng sinh trong dung dịch không thay đổi dẫn đến tốc độ phân hủy CIP tăng lên. Bên cạnh đó, ở nhiệt độ cao hơn, quá trình Fenton được tăng cường nên cho phép cải thiện đáng kể tốc độ oxy hóa và tỷ lệ khoáng hóa với liều lượng H_2O_2 và Fe^{2+} giảm. Hơn nữa, nhiệt độ cao còn giúp giảm các vấn đề nghiêm

trọng của nhiều loại nước thải công nghiệp xảy ra ở nhiệt độ này. Việc thu hồi một phần nhiệt từ dòng thải đã qua xử lý cho phép tiết kiệm năng lượng [168].

Tương tự với đặc điểm động học của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR, mô hình động học giả bậc 1 (Hình 3.18b) phù hợp để mô tả quá trình oxi hóa phân hủy CIP bằng SF +RMG tại cả 3 nhiệt độ khảo sát (với $R^2 > 0,91$). Tuy nhiên, trái với quá trình phân hủy bằng RMR, hằng số tốc độ oxi hóa CIP bằng RMG giảm dần khi nhiệt độ tăng. Tại 30 °C, hằng số tốc độ phân hủy là 0,0069 phút⁻¹ sau đó giảm xuống còn 0,0021 phút⁻¹ ở 40 °C và tiếp tục giảm xuống 0,00097 phút⁻¹ khi nhiệt độ tăng lên 50 °C. Điều này chứng tỏ năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR âm hay quá trình phân hủy tỏa nhiệt. Để khẳng định nhận định này, năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy CIP được tính toán theo phương trình Arrhenius (3.8), cũng được đưa ra để khảo sát mối liên hệ giữa nhiệt độ phản ứng (T) và hằng số tốc độ phản ứng (k) thu được từ mô hình động học bậc 1.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (3.8)$$

Trong đó, A là hằng số tốc độ (thể hiện xác suất va chạm hữu hiệu của các phân tử tham gia phản ứng), E_a là năng lượng hoạt hóa biểu kiến (J mol⁻¹); R là hằng số khí lý tưởng (8,314 J mol⁻¹K⁻¹); T là nhiệt độ tuyệt đối (K).

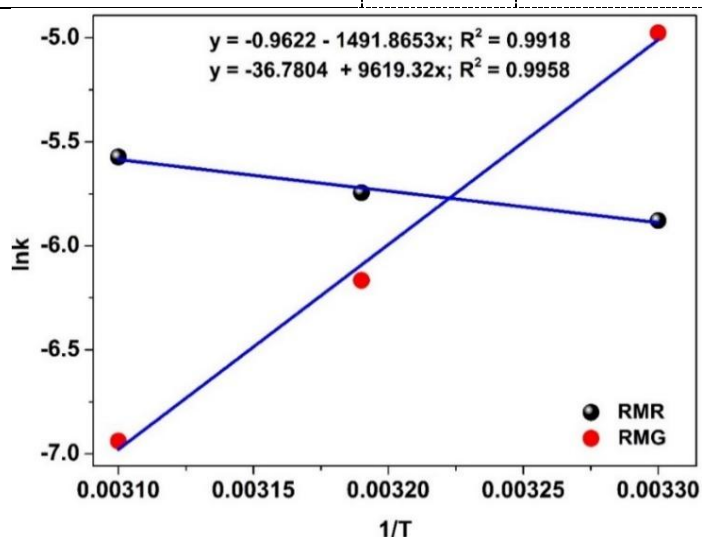
Đối với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR, đồ thị Arrhenius được trình bày trong Hình 3.19 cho thấy hệ số tương quan ($R^2 = 0,9917$) thu được từ đồ thị 1/T với $\ln k$, hằng số tốc độ thu được từ mô hình động học giả bậc 1, là giá trị phù hợp. Dựa vào độ dốc ($-E_a/R$) của đồ thị, ta tính được giá trị của năng lượng hoạt hóa biểu kiến $E_a = 12403,37$ (J/mol). Có thể thấy, giá trị năng lượng hoạt hóa tính được từ quá trình này thấp hơn nhiều so với một số nghiên cứu khác, 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 (20 - 30 kJ/mol) cho thấy quá trình chuyển khối xảy ra trên bề mặt chất xúc tác [60].

Đối với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMG, đồ thị Arrhenius cho thấy hệ số tương quan của đồ thị Arrhenius với k tính theo phương trình động

học bậc 1 ($R^2=0,9958$) phù hợp để mô tả mối liên hệ giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ tuyệt đối. Năng lượng hoạt hóa (bảng 3.7) của phản ứng được tính theo mô hình động học giả bậc 1 âm (-79975,03 J/mol) chứng tỏ các phản ứng không có rào cản. Quá trình phản ứng diễn ra phụ thuộc vào việc các phân tử va chạm bắt giữ nhau (gọi là va chạm hiệu quả) trong một giếng tiềm năng. Việc tăng nhiệt độ dẫn đến giảm xác suất các phân tử va chạm bắt giữ nhau nên xác suất va chạm hiệu quả cũng giảm (tương ứng với giá trị của A nhỏ) kéo theo tốc độ phản ứng giảm khi nhiệt độ tăng. Hơn nữa, năng lượng hoạt hóa âm cũng chỉ ra rằng trạng thái chuyển tiếp của quá trình diễn ra chặt chẽ (hệ số A thấp) [102, 26].

Bảng 3.7. 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^2	E_a (J/mol)	A
RMR	$y_1 = -1491,8653x - 0,9622$	0,9918	12403,37	0,382
RMG	$y_1 = 9619,32x - 36,7804$	0,9958	-79975,03	$1,063 \cdot 10^{-16}$



Hình 3.19. Phương trình Arrhenius đối với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR và RMG

Ngoài ra, các thông số nhiệt động học của quá trình phân hủy (enthalpy, entropy và năng lượng tự do Gibb) cũng được tính toán làm cơ sở phân tích cơ chế của quá trình phân hủy. Enthalpy hoạt hóa (ΔH^*), Entropy hoạt hóa (ΔS^*) và Entropy hoạt hóa tự do Gibb (ΔG^*) có thể tính theo biểu thức (3.9-3.11):

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (3.9)$$

$$\Delta S^* = R \left(\ln A - \ln \frac{k_B T}{h} - 1 \right) \quad (3.10)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (3.11)$$

Với k_B là hằng số Boltzmann ($k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) và h là hằng số Planck ($h = 6,626176 \times 10^{-34} \text{ J s}$).

Các giá trị tính toán của các thông số hoạt hóa nhiệt động lực học khác nhau được trình bày trong bảng 3.8.

Bảng 3.8. 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 (°C)	E_a (J/mol)	ΔH^* (J/mol)	ΔS^* (J/mol)	ΔG^* (J/mol)
RMR	30	12403,37	9884,228	-261,361	89077,76
	40		9801,088	-261,631	91692,73
	50		9717,948	-261,893	94310,36
RMG	30	-79975,03	-82494,2	-559,154	86929,46
	40		-82577,3	-253,632	-3190,62
	50		-82660,4	-253,893	-652,99

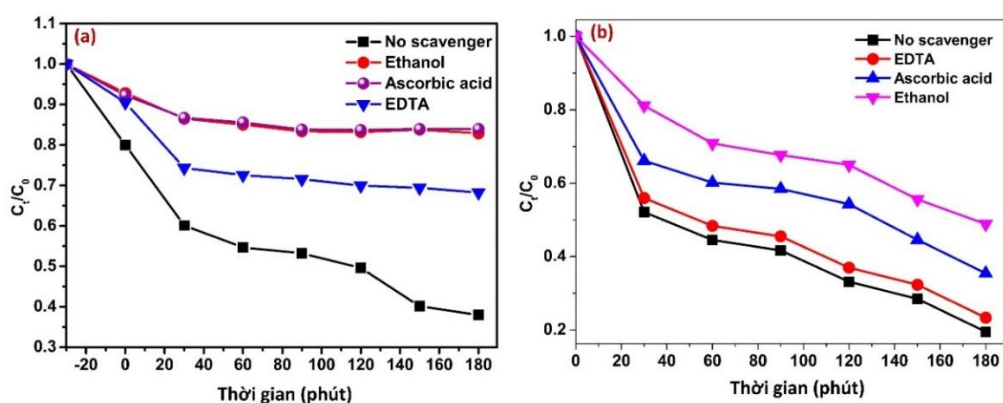
Kết quả trên chỉ ra rằng, enthalpy của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR giảm khi nhiệt độ tăng chứng tỏ rằng ở nhiệt độ thấp hơn đòi hỏi năng lượng lớn hơn. Hơn nữa, enthalpy có giá trị dương cho thấy quá trình phân hủy là thu nhiệt, nghĩa là ở nhiệt độ cao hơn quá trình phân hủy xảy ra mạnh hơn. Bên cạnh đó, entropy, một thông số nhiệt động liên quan đến mức độ hỗn loạn giữa nước và sản phẩm, giảm khi nhiệt độ tăng [66]. Ở nhiệt độ thấp hơn thì trạng thái kích thích của các phân tử nước trong sản phẩm thấp hơn, do đó tính trật tự trong hệ nước - sản phẩm tăng lên [45]. Entropy có giá trị âm chứng minh sự tồn tại của hấp phụ hóa học và/hoặc có sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu [126]. Trong khi đó, năng lượng tự do Gibb của quá trình phân hủy, liên quan đến trung tâm hấp phụ có sẵn [111], có giá trị dương và

tăng khi nhiệt độ tăng. Như vậy, mặc dù phản ứng phân hủy dễ xảy ra do năng lượng hoạt hóa thấp nhưng không tự phát và cần bổ sung thêm năng lượng trong suốt quá trình [16].

Trong khi đó, khác với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR, Bên cạnh đó, khác với quá trình phân hủy CIP bằng sono-Fenton +RMR, enthalpy của quá trình phân hủy bằng Fenton siêu âm +RMG tại ba nhiệt độ đều âm chứng tỏ quá trình phân hủy tỏa nhiệt, nghĩa là ở nhiệt độ thấp phản ứng xảy ra mạnh hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy. Thêm vào đó, năng lượng tự do Gibb (ΔG^*) của phản ứng tại 30 °C là dương nên tại nhiệt độ này phản ứng không tự phát, cần cung cấp thêm năng lượng, nhiệt độ... để khơi mào cho quá trình phản ứng, tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng lên 40 °C và 50 °C, năng lượng Gibb giảm xuống giá trị âm cho thấy phản ứng tự xảy ra [16]. Giống với giá trị enthalpy, entropy tính tại cả 3 nhiệt độ đều âm cho thấy sự tồn tại của hấp phụ hóa học và/hoặc có sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu.

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

Quá trình phân hủy CIP xảy ra do sự có mặt của các gốc tự do có chứa oxy ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$). Để khảo sát ảnh hưởng của các gốc tự do chứa oxy đến quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR và RMG, các thí nghiệm bẫy gốc tự do được thực hiện bằng cách thêm ethanol, ascorbic axit và EDTA (ethylene diamine tetraacetic axit) để dập tắt các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), peroxide ($\cdot\text{O}_2^-$) và các lỗ trống (h^+). Như chỉ ra trong Hình 3.20a, sau khi thêm chất bẫy gốc, hiệu suất phân hủy CIP giảm đều (tỉ số giữa nồng độ tại thời điểm t C_t và nồng độ đầu C_0 giảm). Bên cạnh đó, hiệu suất bẫy gốc xảy ra mạnh nhất với sự có mặt của ascorbic axit chứng tỏ vai trò quan trọng của gốc $\cdot\text{O}_2^-$ trong quá trình phân hủy CIP [92, 70]. Ngoài ra, ethanol cũng thể hiện khả năng tốt trong việc bẫy gốc $\cdot\text{OH}$. Tuy nhiên, EDTA thể hiện khả năng bẫy lỗ trống kém hiệu quả (tỉ số C_t/C_0 lớn trong đó C_t , C_0 là nồng độ còn lại sau thời gian t và nồng độ ban đầu của CIP). Như vậy, các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$ là các nhóm oxy hoạt động trong quá trình phân hủy CIP bằng siêu âm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả được đưa ra từ phổ UV rắn và đồ thị Mott-Schottky.

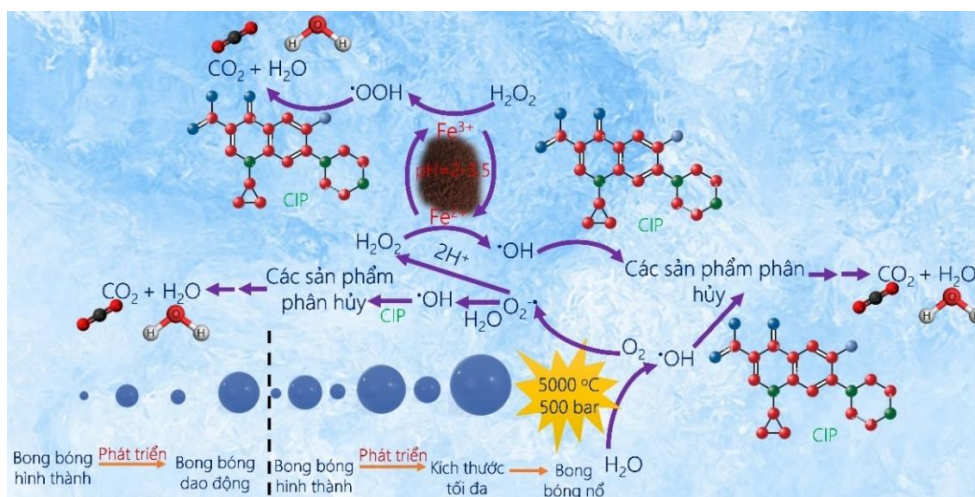


Hình 3.20. Ảnh hưởng của chất bẫy gốc tự do ethanol, ascorbic axit, và EDTA đến Fenton siêu âm + RMR (a) và RMG (b)

Từ Hình 3.20b có thể thấy, tốc độ phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMG xảy ra nhanh khi không có mặt của các chất bẫy gốc Ethanol, ascorbic axit và EDTA, trong khi đó tốc độ phân hủy giảm dần thêm các chất bẫy gốc vào. Tương tự như đối với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMG, tốc độ phân hủy xảy ra mạnh nhất với sự có mặt của EDTA chứng tỏ khả năng bẫy lỗ trống của EDTA kém hiệu quả (tỉ số C_t/C_0 lớn). Ngược lại, tốc độ phân hủy giảm đáng kể khi Ethanol và Ascorbic axit được thêm vào dung dịch cho thấy khả năng bẫy gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) và peroxide ($\cdot\text{O}_2^-$) hiệu quả dẫn đến hàm lượng các gốc giảm đi nên hiệu suất phân hủy giảm đi, tuy nhiên khả năng bẫy gốc của ethanol và ascorbic axit trong hệ Fenton siêu âm + RMG kém hơn so với trong hệ Fenton siêu âm + RMR (tỉ số C_t/C_0 lớn hơn). Như vậy, trong hệ Fenton siêu âm + RMR, các gốc $\cdot\text{O}_2^-$ và $\cdot\text{OH}$ đóng vai trò quan trọng trong giai đoạn khơi mào của chuỗi phản ứng phân hủy CIP [92, 70]. Ngoài ra, ethanol cũng thể hiện khả năng tốt nhất trong việc bẫy gốc. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả được đưa ra từ phổ UV rắn và đồ thị Mott-Schottky.

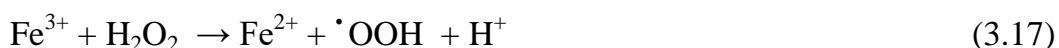
3.2.2.4. Cơ chế của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm

Từ kết quả phân tích phổ LC/MS, kết quả tính toán động học quá trình và kết quả thực nghiệm bẫy gốc tự do, cơ chế của quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR được đề xuất như trong Hình 3.21.



Hình 3.21. Cơ chế quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR

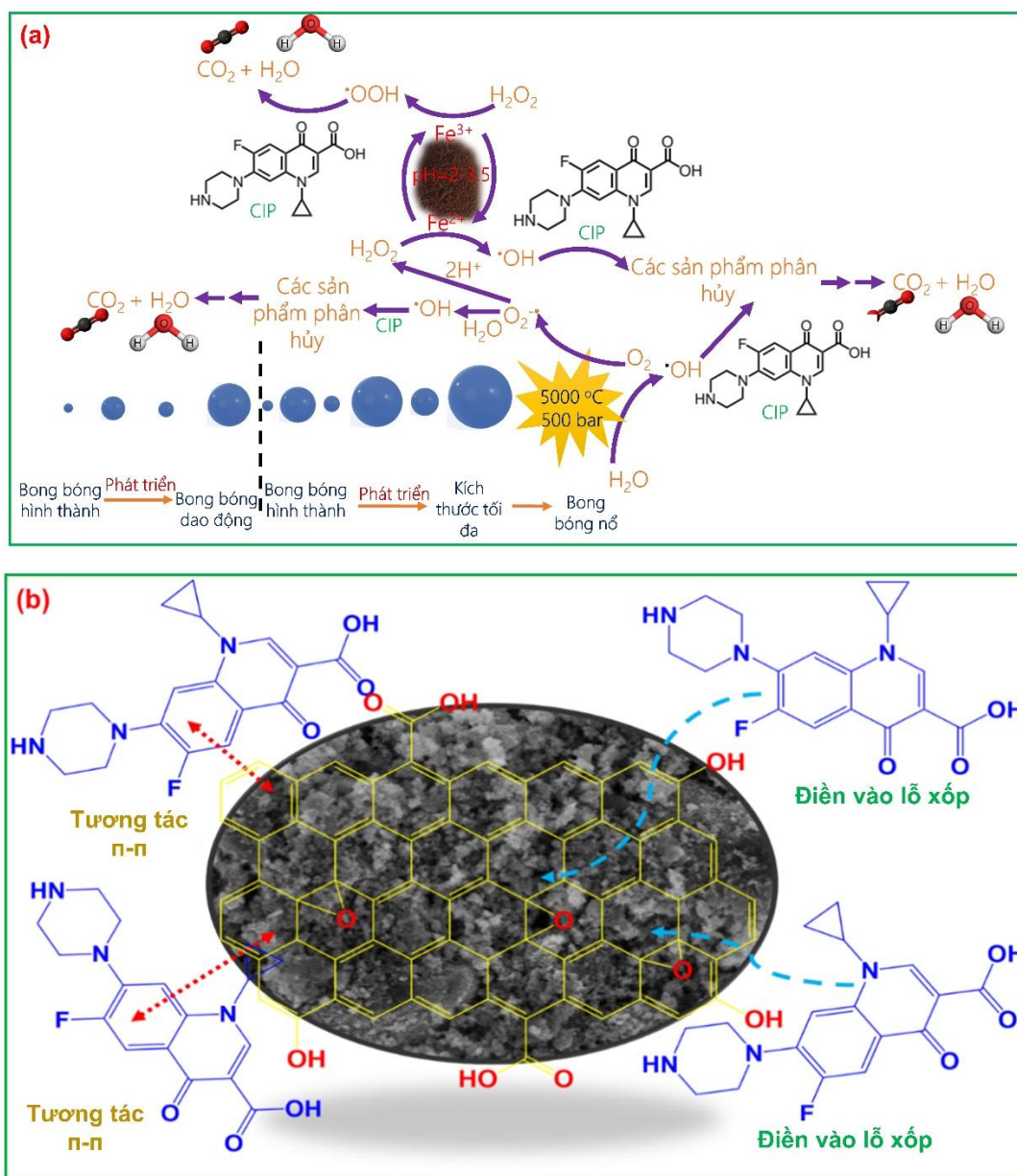
Đầu tiên, dưới tác dụng của sóng siêu âm, các bong bóng khí được tạo ra và phát triển dần theo các chu kỳ nén – giãn xen kẽ với biên độ không đổi cho đến khi đạt đến kích thước tối hạn thì nổ tung sinh ra nhiệt độ cao (>5000 °C) và áp suất cao (>500 bar) trong lòng chất lỏng. Tại nhiệt độ và áp suất này, các phân tử H₂O và O₂ được kích thích chuyển thành các gốc tự do •OH và •O₂⁻. Trong khi, gốc •OH trực tiếp khơi mào cho quá trình phân hủy CIP thành các sản phẩm trung gian thì một phần gốc •O₂⁻ tương tác với H₂O sinh ra •OH, gốc khơi mào cho quá trình phân hủy CIP, một phần tương tác với H⁺ tạo thành H₂O₂. Sau đó, H₂O₂ trao đổi điện tích với tác nhân Fenton (Fe²⁺/Fe³⁺) tại pH=2,0÷3,5 tạo ra các gốc •OH và •OOH, các gốc tham gia vào quá trình phân hủy CIP [117, 98, 83]. Chuỗi các phản ứng trong suốt quá trình siêu âm-Fenton xảy ra theo các phương trình (3.12)-(3.19) [117, 76, 80, 19] như sau:



Đối với hệ Fenton siêu âm + RMG, mặc dù vai trò của các gốc tự do trong quá trình phân hủy CIP bằng hệ Fenton siêu âm + RMG kém hơn so với hệ chứa RMR nhưng hiệu suất loại bỏ CIP vẫn cao chứng tỏ ngoài quá trình phân hủy, có thể xảy ra quá trình hấp phụ các phân tử CIP vào trong lỗ xốp của vật liệu. Do đó, cơ chế của quá trình phân hủy CIP với hệ này được đề xuất như trong Hình 3.22.

Tương tự như quá trình phân hủy CIP với hệ Fenton siêu âm + RMR, trong hệ Fenton siêu âm + RMG, dưới tác dụng của sóng siêu âm, các bong bóng khí được sinh ra tăng dần và kích thước cho đến khi đạt kích thước tối đa thì vỡ ra tạo ra nhiệt độ và áp suất cao trong lòng chất lỏng. Chính áp suất và nhiệt độ này sẽ kích thích các phân tử nước và oxy tạo thành các gốc $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{O}_2^-$. Gốc $\cdot\text{OH}$ sẽ khơi mào trực tiếp cho chuỗi phản ứng phân hủy CIP trong khi một phần gốc $\cdot\text{O}_2^-$ tương tác với H_2O sinh ra gốc $\cdot\text{OH}$. Phần còn lại của gốc $\cdot\text{O}_2^-$ sẽ phản ứng với H^+ sinh ra H_2O_2 . Phân tử H_2O_2 được tạo thành sẽ tiếp tục trao đổi điện tích với tác nhân Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) tạo ra các gốc $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{OOH}$, các gốc tham gia vào quá trình phân hủy CIP [117, 98, 83]. Chuỗi các phản ứng trong suốt quá trình Fenton siêu âm xảy ra theo các phương trình (3.12)-(3.19) [117, 76, 80, 19].

Bên cạnh đó, hiệu suất loại bỏ CIP với sự có mặt của RMG cao hơn hẳn so với RMR, chứng tỏ ngoài quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm+ RMG, CIP còn được loại bỏ khỏi dung dịch bằng hấp phụ. Cơ chế quá trình hấp phụ được đề xuất trong hình 3.20 b. Có thể thấy, giữa CIP và bề mặt vật liệu xảy ra hiệu ứng đẩy tại hầu hết các giá trị của pH khảo sát (như đã chỉ ra trong bảng 3.5), tuy nhiên quá trình phân tán của CIP vào các lỗ xốp của vật liệu, tương tác π - π giữa vòng thơm của vật liệu và CIP, lực Van der Waals vẫn xảy ra mạnh [93, 160] do đó hiệu suất loại bỏ CIP bằng RMG cao.



Hình 3.22. Cơ chế quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMG (a) và quá trình hấp phụ CIP bằng RMG (b)

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

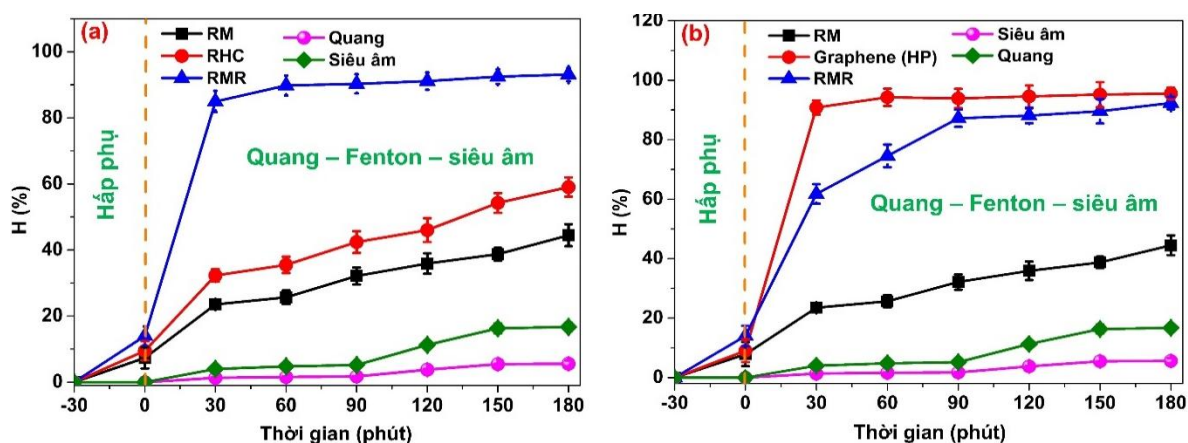
3.3.1.1. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác, nguồn sáng và siêu âm đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF

Vật liệu, nguồn sáng và siêu âm đóng vai trò quan trọng cho phản ứng phân hủy CIP bằng quang–Fenton - siêu âm. Hình 3.23 khảo sát ảnh hưởng riêng lẻ của

các nguyên liệu đầu, vật liệu chế tạo được, nguồn sáng và siêu âm đến hiệu quả phân hủy/loại bỏ kháng sinh trong nước. Có thể thấy, khi chỉ sử dụng siêu âm, khả năng phân hủy CIP rất thấp (5,57% sau 180 phút), trong khi chỉ chiếu sáng, khả năng phân hủy CIP tăng lên đáng kể (16,72%), tuy nhiên hiệu suất phân hủy CIP vẫn thấp hơn nhiều so với khi sử dụng kết hợp vật liệu, siêu âm và ánh sáng. Hình 3.23a chỉ ra rằng khả năng xúc tác của vật liệu RM trong phản ứng quang - Fenton - siêu âm thấp hơn (44,48%) so với của RHC (59,04%) sau 180 phút) do các thành phần của bùn đỏ dễ bị kết tụ làm giảm khả năng xúc tác trong khi thành phần của than trấu chỉ chứa C và SiO₂ với năng lượng vùng cấm (band gap) lớn 8,2 eV [133] nên khả năng xúc tác bị hạn chế. Khi RM kết hợp với RHC, khả năng quang - Fenton - siêu âm của vật liệu tổ hợp RMR tăng mạnh (93,10%) do (1) sự kết tụ của bùn đỏ giảm nên các thành phần của bùn đỏ như sắt oxit, SiO₂, ... thể hiện khả năng quang - Fenton tốt hơn; (2) sự tổ hợp của bùn đỏ và than trấu làm giảm năng lượng vùng cấm (như kết quả tính toán trong phần 3.1.5) nên sự chuyển điện tích từ vùng hóa trị (VB) lên vùng cộng hóa trị (CB) dễ dàng hơn; (3) sự có mặt của vật liệu xốp C của than trấu giúp chuyển điện tích lên VB dẫn đến giảm sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống.

Tương tự, qua các thử nghiệm có thể thấy khả năng quang xúc tác của vật liệu graphene kém do graphene không có vùng cấm [105] nên các cặp điện tử - lỗ trống sinh ra do quang - siêu âm dễ dàng bị tái hợp vì vậy không còn điện tử và lỗ trống để kích thích các phân tử H₂O và O₂ tạo ra các gốc khơi mào cho quá trình phân hủy chất ô nhiễm. Kết quả trong Hình 3.23b cho thấy hiệu suất loại bỏ CIP bằng graphene cao là do graphene có tổng thể tích lỗ xốp trung bình cao, có chứa các nhóm chức có oxy (-COOH, -OH, C-O-C) (kết quả chỉ ra trong phần 3.1) nên có khả năng hấp phụ tốt các phân tử CIP (95,52% sau 180 phút). Sự tổ hợp của bùn đỏ và graphene giúp (1) giảm sự kết tụ của bùn đỏ, (2) các thành phần oxit trong bùn đỏ thể hiện khả năng quang xúc tác tốt, (3) giảm tổng trở của bùn đỏ, (4) vận chuyển điện tử từ vùng hóa trị lên vùng cộng hóa trị nên giảm sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống. Vì vậy khả năng quang - Fen ton của vật liệu thu được RMG với sự hỗ

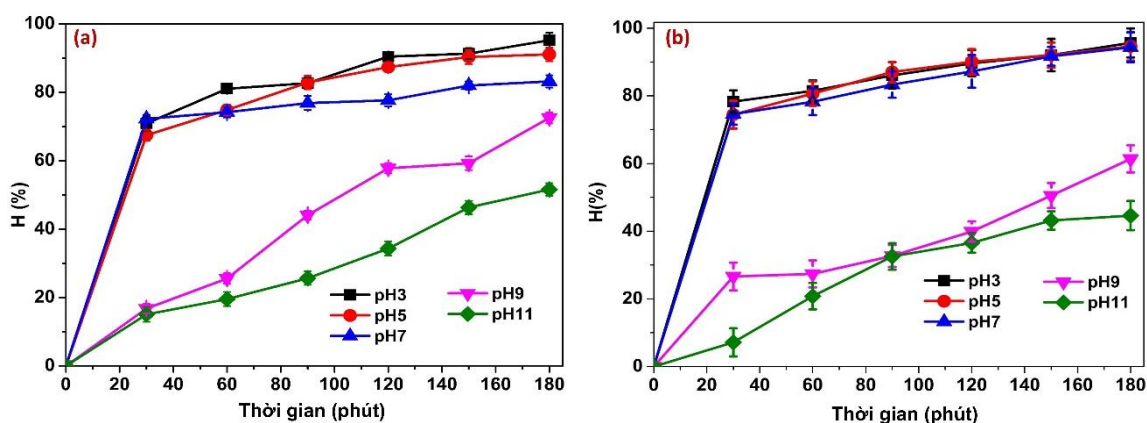
trợ của siêu âm tăng mạnh (92,35%) so với bùn đỏ. So sánh với vật liệu RMR, khả năng quang - Fenton của RMG với sự hỗ trợ của siêu âm thấp hơn không đáng kể chứng tỏ vật liệu bùn đỏ biến tính với hai loại vật liệu nền carbon (than trâu và graphene) là những chất xúc tác quang - Fenton hiệu quả cho quá trình phân hủy CIP trong nước. So với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton - siêu âm với xúc tác RMR và RMG ở cùng điều kiện, sự có mặt của ánh sáng tia tử ngoại (UV) giúp nâng cao khả năng phân hủy CIP lên đáng kể (từ 85,97% lên 93,10 % với RMR và từ 84,44% lên 92,35% với RMG).



Hình 3.23. Ảnh hưởng của vật liệu xúc tác RM, RHC, RMR (a) và RM, graphene, RMG (b), siêu âm và nguồn sáng đến hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng quang - Fenton - siêu âm (pH 5,4; $C_0=10$ mg/L; $t=180$ phút; $V=350$ mL)

3.3.1.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF

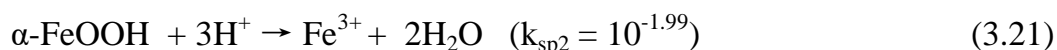
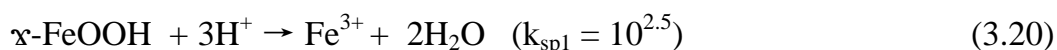
Giống như Fenton siêu âm, quá trình phân hủy CIP bằng phương pháp SPF chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH do pH có thể ảnh hưởng đến nồng độ Fe^{2+} dẫn đến ảnh hưởng tốc độ tạo ra gốc $\cdot OH$ từ đó làm thay đổi hiệu suất của quá trình phân hủy. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hai vật liệu xúc tác RMR và RMG đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF được trình bày trong Hình 3.24.



Hình 3.24. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy bằng SPF+ RMR (a) và RMG (b) ($C_0=20$ mg/L; $t=180$ phút; $V=350$ mL; $m=0,35$ g)

Có thể thấy trong Hình 3.24a, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMR với sự hỗ trợ của SPF 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 (lần lượt là 88,5%; 72,54% và 51,62%) do tại pH cao ($pH \geq 7$), hàm lượng OH^- tăng lên làm tăng khả năng tương tác của tác nhân Fenton Fe^{2+}/Fe^{3+} với OH^- tạo ra các dạng kém hoạt động hơn như chỉ ra trong các phản ứng 3.4 và 3.5, đồng thời các ion H^+ cũng tương tác với OH^- theo phản ứng 3.6, do đó hàm lượng gốc $\cdot OH$ sinh ra cho các phản ứng phân hủy giảm đi. So với quá trình phân hủy bằng SF, hiệu suất phân hủy CIP tăng mạnh (từ 75% lên 95,22% ở pH 3), đồng thời khoảng pH hoạt động tốt cho SPF cũng được kéo dài từ 3 lên 5.

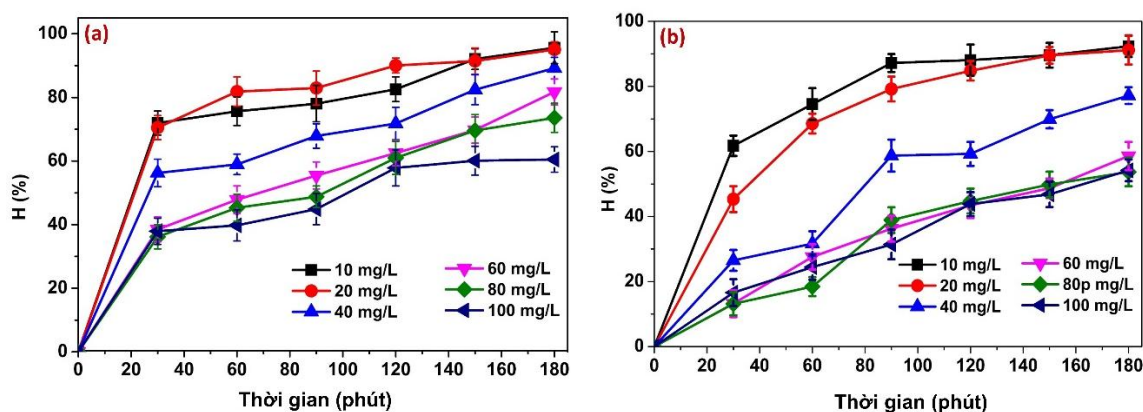
Tương tự, hiệu suất phân hủy bằng RMG với sự hỗ trợ của SPF (Hình 3.24b) tại pH 3÷7 sau 180 phút thay đổi không đáng kể (lần lượt là 95,65%; 94,63% và 94,36%), chứng tỏ khoảng hoạt động tốt của SPF với sự có mặt của RMG được kéo dài hơn so với RMR. Điều này có thể giải thích như sau: (1) RMG có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, tổng thể tích lỗ xốp và thể tích lỗ xốp trung bình (bảng 3.2) xấp xỉ với của RMR nên khả năng truyền điện tích từ vùng hóa trị lên vùng dẫn tốt hơn so với của RMR, do đó tránh sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống trong khoảng pH dài hơn. (2) Tại $pH \leq 7$, nồng độ H^+ lớn hơn nên quá trình proton hóa $FeOOH$ xảy ra mạnh hơn theo các phương trình sau:



Vì vậy, lượng Fe^{3+} sinh ra tại $\text{pH} \leq 7$ lớn hơn, do đó làm tăng tốc độ tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$. Tuy nhiên, khi pH tiếp tục tăng lên ($\text{pH} \geq 9$), nồng độ ion OH^- lớn, nồng độ H^+ nhỏ nên quá trình nhận proton của FeOOH xảy ra yếu, lượng Fe^{3+} thấp dẫn đến hàm lượng gốc $\cdot\text{OH}$ nhỏ, hiệu suất phân hủy giảm đi.

Như vậy, chọn $\text{pH} 5$ là pH tối ưu cho quá trình phân hủy CIP bằng SPF (do giá trị pH này gần với pH gốc của dung dịch CIP) với sự có mặt của xúc tác RMR và RMG.

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 3.25. 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) (pH 5; t=180 phút; V=350 mL; m = 0,35g)

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ đầu đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF được chỉ ra trong Hình 3.25. Rõ ràng, hiệu suất phân hủy CIP bằng xúc tác RMR và RMG thấp hơn (60,53% và 54,19%) ở nồng độ CIP ban đầu cao hơn (100 mg/L). Đó là bởi vì, ở cùng điều kiện thí nghiệm, số lượng gốc tự do được tạo ra không đổi trong khi nồng độ của các phân tử CIP tăng lên dẫn đến tiêu thụ nhiều gốc tự do hơn trong quá trình oxy hóa, và lượng gốc $\cdot\text{OH}$ được tạo ra có thể không đủ để phân hủy hoàn toàn CIP. Ngoài ra, lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$ sinh ra

có thể bị giảm khi số lượng phân tử CIP cao hơn do sự thâm nhập của ánh sáng (ví dụ, photon) vào dung dịch bị yếu đi [164, 172]. Hơn nữa, so với quá trình SF, lượng gốc $\cdot\text{OH}$ sinh ra trong quá trình SPF cao hơn đáng kể [22, 55] do khả năng sinh ra H_2O_2 tại chỗ [69] mà không cần nguồn cung cấp thêm, tác nhân quan trọng để tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ theo phản ứng 3.16 và 3.17. Ngoài ra, nhờ tác dụng hiệp đồng của ánh sáng và siêu âm không chỉ giúp tạo ra lượng các gốc tự do $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2^{\cdot-}$ cao nhất mà xúc còn giúp làm sạch, tránh sự kết tụ của CIP và sản phẩm trung gian của quá trình phân hủy.

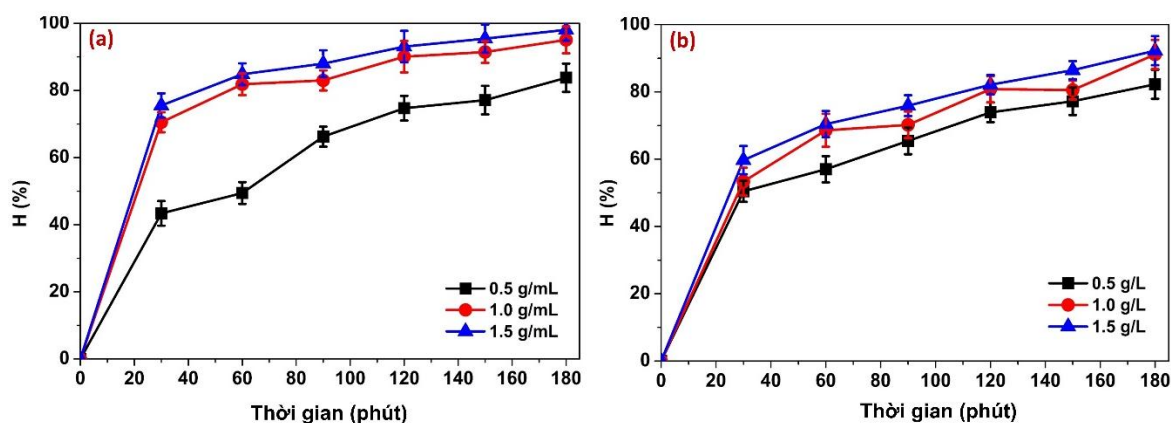
Tuy nhiên, trong khi hiệu suất phân hủy CIP bằng RMR giảm từ 95,61% tại $C_0=10$ mg/L xuống 60,53% tại $C_0=100$ mg/L thì hiệu suất phân hủy bằng RMG giảm mạnh hơn, từ 92,34% với $C_0=10$ mg/L xuống còn 54,19% với $C_0=100$ mg/L. Nguyên nhân là do sự có mặt của graphene có nhiều nhóm chức chứa oxy (như kết quả chỉ ra trong hình 3.5 và 3.6) nên có khả năng hút CIP về phía bề mặt vật liệu tốt hơn so với RMR, tuy nhiên, có thể do tốc độ phân hủy chậm nên các lỗ xốp trên bề mặt vật liệu bị che kín bởi các phân tử CIP, dẫn đến giảm khả năng truyền điện tử - lỗ trống, vì vậy hiệu suất phân hủy giảm nhanh hơn.

Từ Hình 3.25 cũng có thể thấy, hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF + RMR hoặc RMG tại tất cả các nồng độ đều tăng nhanh trong 30 phút đầu, sau đó tăng chậm cho đến khi đạt giá trị cao nhất sau 180 phút. Ở nồng độ đầu $C_0=10$ mg/L và 20 mg/L, hiệu suất quá trình phân hủy CIP xấp xỉ nhau (95,62% và 95,02% tại $C_0=10$ mg/L; 92,34% và 91,14% tại $C_0=20$ mg/L). Tuy nhiên, tại $C_0=40-100$ mg/L, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMR giảm đều (89,20%; 81,75%; 73,60% và 60,49%) trong khi hiệu suất phân hủy bằng RMG với $C_0=40$ mg/L thay đổi đáng kể (77,18%) trước khi tiếp tục giảm khi C_0 tăng lên 60-100 mg/L nhưng hiệu suất tại $C_0=60$; 80 và 100 mg/L thay đổi không đáng kể (58,60%; 53,71% và 54,19%).

Tương tự, hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự hỗ trợ của hai vật liệu tăng nhanh trong 30 phút đầu, sau đó tăng chậm trước khi đạt giá trị cao nhất sau 180 phút chứng tỏ thời gian ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ CIP.

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

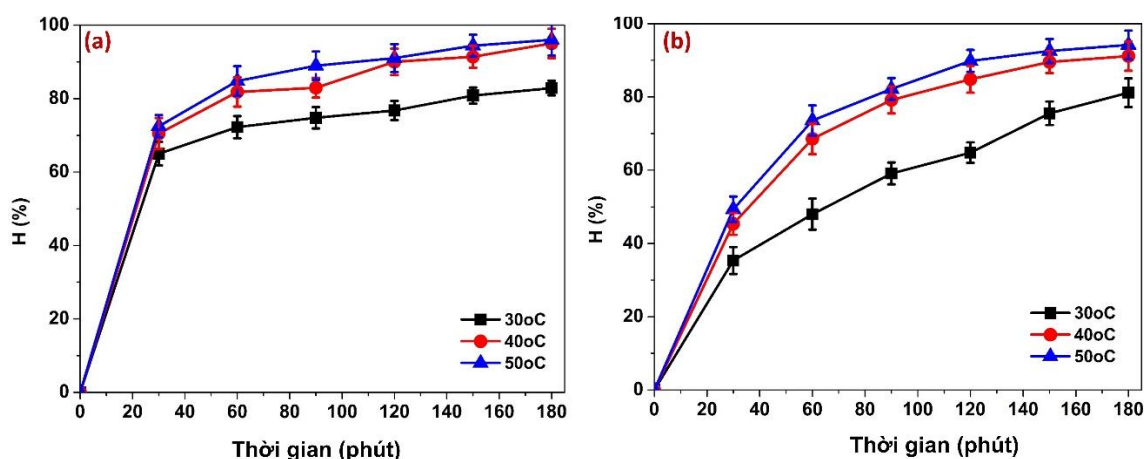
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của vật liệu xúc tác RMR và RMG đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF được chỉ ra trong Hình 3.26. Hiển nhiên, khi liều lượng vật liệu xúc tác tăng, hiệu suất phân hủy CIP cũng tăng dần. Với liều lượng vật liệu xúc tác là 0,5 g/L, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMG và RMR lần lượt 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. Như vậy, lựa chọn liều lượng 1,0 g/L là tối ưu cho quá trình xử lý. Có thể thấy, cùng một liều lượng xúc tác, hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMR cao hơn so với của RMG, có thể là do vật liệu RMR có vùng cấm nhỏ hơn của RMG nên khả năng chuyển điện tích nhanh hơn do đó làm tăng hiệu suất phân hủy nhanh hơn khi liều lượng vật liệu xúc tác tăng.



Hình 3.26. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu RMR (a) và RMG (b) đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF ($C_0=20$ mg/L; pH 5; $t=180$ phút; $V=350$ mL)

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

Nhiệt độ ảnh hưởng đến khả năng khuếch tán và hòa tan O_2 đến bề mặt vật liệu từ đó ảnh hưởng đến tốc độ và hiệu suất phân hủy CIP. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự hỗ trợ của xúc tác RMR và RMG được trình bày trong Hình 3.27.



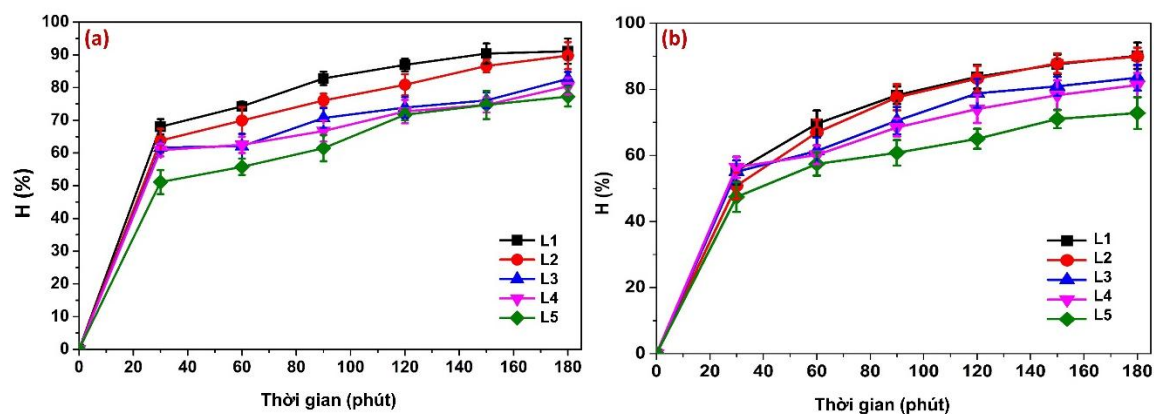
Hình 3.27. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMR (a) và RMG (b) ($C_0=20$ mg/L; pH 5; $t=180$ phút; $V=350$ mL; $m = 0,35$ g)

Từ Hình 3.27 chỉ ra rằng khi nhiệt độ tăng từ 30°C lên 40°C , hiệu suất phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của RMR và RMG tăng mạnh (82,86% lên 95,05% và 81,15% lên 91,14%), sau đó hiệu suất thay đổi không đáng kể (96,05% và 94,20%) khi nhiệt độ tăng lên 50°C . Theo định luật Henry, ở nhiệt độ thấp khoảng 30°C , khả năng hòa tan của O_2 trong nước (7,7 mg/L) cao hơn [12, 75], tuy nhiên khả năng khuếch tán của O_2 ($2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) [68] đến bề mặt vật liệu xúc tác lại thấp vì thế lượng gốc tự do sinh ra thấp do đó hiệu suất phân hủy thấp. Khi nhiệt độ tăng lên 40°C , khả năng hòa tan của O_2 trong nước giảm nhẹ (6,5 mg/L), tuy nhiên tốc độ khuếch tán đến bề mặt xúc tác tăng mạnh ($3,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) nên lượng gốc tự do sinh ra tăng lên dẫn đến tăng hiệu suất phân hủy. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 50°C , tốc độ khuếch tán O_2 đến bề RMR hoặc RMG tăng nhẹ ($3,99 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) [118], tăng khoảng 1,23 lần, trong khi khả năng hòa tan của O_2 ở nhiệt độ này giảm mạnh hơn (5,0 mg/L) [159], giảm xuống 1,3 lần, do đó hiệu suất tăng không đáng kể.

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

Để đánh giá hiệu quả của vật liệu xúc tác, ngoài khảo sát các yếu tố (pH, nồng độ đầu, thời gian, liều lượng, nhiệt độ), khả năng tái sử dụng của vật liệu cũng

là một yếu tố quan trọng do ảnh hưởng đến chi phí sản xuất vật liệu và chi phí xử lý chất ô nhiễm. Kết quả khảo sát được đưa ra trong Hình 3.28



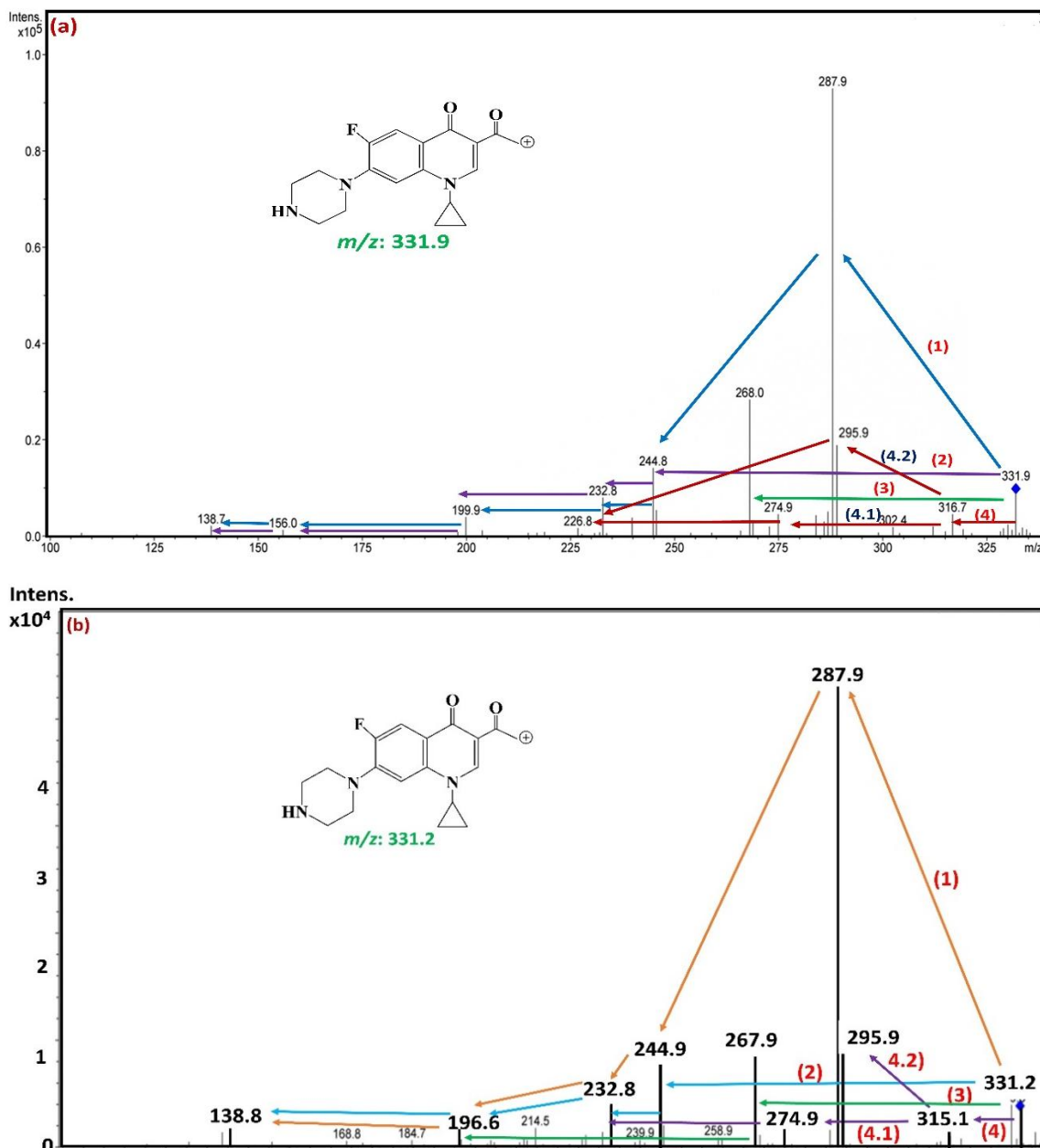
Hình 3.28. Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu RMR (a) và RMG (b) qua quá trình SPF ($C_0=23$ mg/L, $t=180$ min, $m=1,0$ g/L, $V=350$ mL)

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 nhẹ xuống 89,75% và 89,86% ở lần tái sử dụng thứ 2 trước khi giảm mạnh hơn xuống 82,65% và 83,51% ở lần thứ 3 và 80,39% và 81,27% ở lần thứ 4. Hiệu suất phân hủy CIP vẫn đạt 77,27% và 72,82% ở lần tái sử dụng thứ 5. Như vậy, sau 5 lần tái sử dụng, hiệu quả phân hủy CIP giảm nhẹ, khoảng 1,18 lần và 1,24 lần so với lần đầu, chứng tỏ vật liệu bền.

3.3.2. Cơ chế xử lý kháng sinh CIP bằng SPF

Dưới tác dụng đồng thời của sóng siêu âm + ánh sáng và vật liệu xúc tác, kháng sinh CIP bị phân hủy thành các mảnh nhỏ hơn. Để xác định cấu trúc phân mảnh của quá trình phân hủy, phổ LC/MS của dung dịch sau quá trình phân hủy đã được đo. Ngoài ra, động học quá trình phân hủy cũng được tính toán để làm cơ sở đề xuất cơ chế phân hủy giả thuyết được đưa ra.

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



Hình 3.29. Phổ LC/MS của quá trình phân mảnh CIP bằng SPF với sự có mặt của RMR (a) và RMG (b)

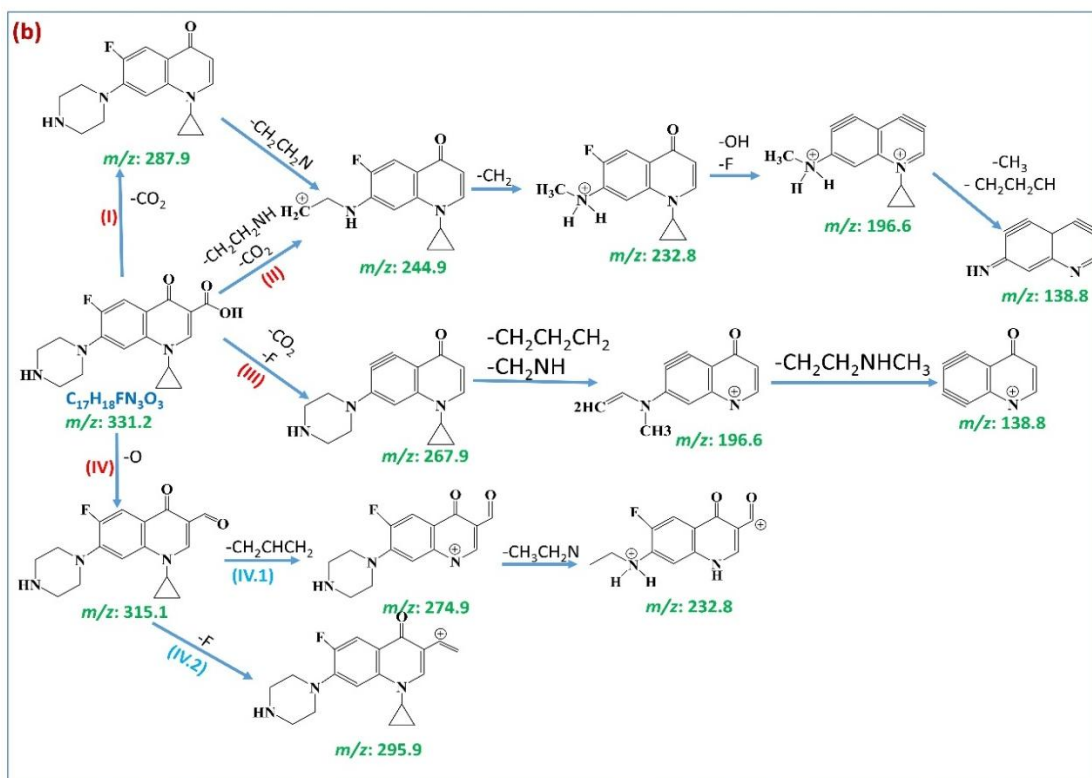
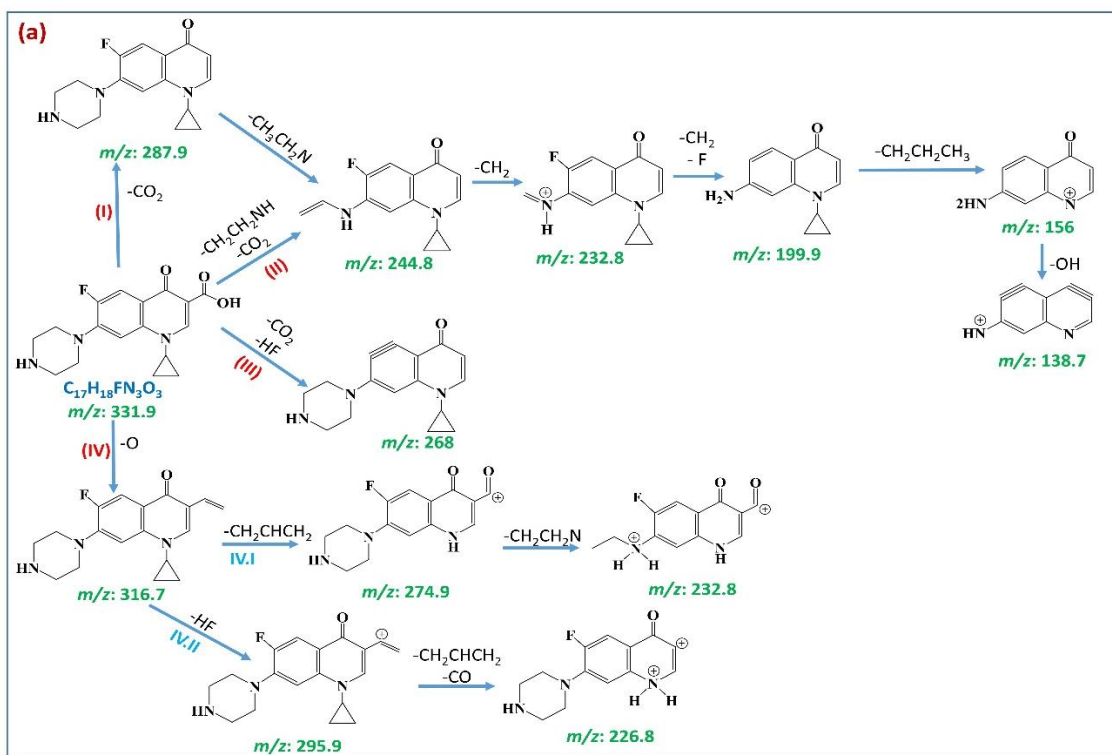
Các sản phẩm trung gian của quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự hỗ trợ của xúc tác RMR và RMG được khảo sát qua phổ LC/MS như chỉ ra trong Hình 3.29. Có thể thấy, phân tử mẹ ($m/z = 331,2$) được bắn bằng kỹ thuật phun mù điện tử ESI (+) tạo thành mảnh con. Quá trình phân mảnh của CIP được phân hủy với cả hai xúc tác có thể xảy ra theo bốn hướng khác nhau. Đối với quá trình phân hủy

bằng RMR (Hình 3.29a), theo hướng 1, phân tử mẹ được phân mảnh thành ion con có $m/z=287,9$ trước khi phân hủy thành mảnh nhỏ hơn có $m/z=244,8$. Quá trình phân hủy tiếp tục thành các mảnh nhỏ hơn có m/z lần lượt là 232,8; 199,9; 156 và 138,7. Tương tự, quá trình phân hủy với RMG, phân tử CIP cũng phân thành ion con có $m/z=287,9$, sau đó tiếp tục phân hủy thành mảnh có $m/z=244,9$ theo sau là mảnh $m/z=232,8$; 196,6 trước khi phân hủy trực tiếp thành mảnh có $m/z=138,8$. Như vậy, theo hướng này, SPF có khả năng phân hủy CIP thành các mảnh con có m/z nhỏ hơn so với phân hủy bằng SF (hình 3.15) do lượng gốc tự do ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}\dots$) tạo ra trong quá trình SPF lớn hơn với sự hỗ trợ của ánh sáng [101]. Theo hướng 2, phân tử mẹ CIP (thu được từ quá trình SPF + RMR) phân hủy trực tiếp thành mảnh con có $m/z=244,8$ trước khi tiếp tục quá trình như trong hướng 1. Với CIP từ quá trình SPF + RMG (Hình 3.29b), quá trình phân hủy theo hướng 2 xảy ra tương tự như với từ quá trình SPF + RMR. Hướng 3, CIP (từ SPF+RMR) phân hủy thành mảnh con có $m/z=268$, trong khi CIP (từ SPF+RMG) lần lượt phân hủy thành các mảnh con có $m/z=267,9$; 196,6 và 138,8. Hướng 4 phân thành hai nhánh. Nhánh 4.1 của cả hai quá trình tương tự nhau, từ phân tử mẹ phân hủy thành các phân tử con có $m/z=274,9$ và 232,8. Nhánh 4.2 của CIP (từ SPF+RMR) phân hủy thành hai mảnh con có $m/z=295,9$ và 226,8, trong khi của CIP từ SPF+RMG phân hủy thành một mảnh con duy nhất với $m/z=295,9$.

Từ kết quả phân tích phổ LC/MS, sơ đồ quá trình phân hủy của CIP bằng SPF + RMR hoặc RMG được đề xuất trong Hình 3.30. Theo Hình 3.30a, phân tử mẹ ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{FN}_3\text{O}_3$, $m/z=331,9$) được bắn phá tạo thành các mảnh nhỏ theo bốn hướng khác nhau. Từ hướng 1, phân tử mẹ mất nhóm $-\text{CO}_2$ (của nhóm $-\text{COOH}$) tạo thành ion con $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FN}_3\text{O}$ ($m/z=287,9$) trước khi tiếp tục cắt nhóm $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ của vòng piperazine sinh ra ion con $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}$ ($m/z=244,8$). Phân mảnh $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}$ ($m/z=232,8$) được tạo thành khi ion con $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}$ tiếp tục mất nhóm $-\text{CH}_2$ của vòng piperazine. Nhóm $-\text{CH}_2$ (piperazin) và $-\text{F}$ bị mất sinh ra phân mảnh $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ($m/z=199,9$), sau đó tiếp tục cắt vòng cyclopropane ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) tạo ra phân mảnh con $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ ($m/z=156$). Cuối cùng, nhóm $-\text{OH}$ của ion con

$C_9H_5N_2O$ bị mất cho ra ion con $C_9H_4N_2$ ($m/z=138,7$). Tuy nhiên, hướng 2 mất đồng thời nhóm $-CH_2CH_2NH$ của vòng piperazin và nhóm $-CO_2$ của carboxylic sinh ra ion con $C_{14}H_{14}FN_2O$ ($m/z=244,8$) trước khi tiếp tục quá trình phân mảnh như trong hướng 1. Hướng 3 cũng cho thấy quá trình cắt đồng thời nhóm $-HF$ và nhóm $-CO_2$ tạo thành ion con duy nhất $C_{16}H_{18}N_3O$ ($m/z=268$). Phân tử mẹ nhường $-O$ của nhóm carboxylic cho ra phân mảnh $C_{17}H_{19}N_3FO_2$ ($m/z=316,7$), sau đó quá trình phân mảnh chia thành 2 nhánh nhỏ. Theo nhánh 1, ion con $C_{17}H_{19}N_3FO_2$ cắt vòng cyclopropane ($-CH_2CHCH_2$) tạo thành phân mảnh $C_{14}H_{14}N_3FO_2$ ($m/z=274,9$) sau đó một phần của vòng piperazin ($-CH_2CH_2N$) bị cắt cho ra ion con $C_{12}H_{10}N_2FO_2$ ($m/z=232,8$). Trong nhánh 2, phân mảnh $C_{17}H_{19}N_3FO_2$ nhường nhóm $-HF$ cho ra phân mảnh con $C_{17}H_{18}N_3O_2$ ($m/z=295,9$) trước khi đồng thời mất nhóm $-CO$ (carboxylic) và vòng cyclopropane ($-CH_2CHCH_2$) sinh ra ion con $C_{13}H_{13}N_3O$ ($m/z=226,8$).

Tương tự như quá trình phân mảnh CIP bằng SPF + RMR, quá trình phân mảnh với SPF + RMG (Hình 3.30b) cũng xảy ra theo 4 hướng. Hướng 1 cũng lần lượt mất các nhóm $-CO_2$, $-CH_2CH_2N$, $-CH_2$ tạo ra các phân mảnh $C_{16}H_{19}FN_3O$ ($m/z=287,9$), $C_{14}H_{14}FN_2O$ ($m/z=244,8$) và $C_{13}H_{14}FN_2O$ ($m/z=232,8$), sau đó phân mảnh $C_{13}H_{14}FN_2O$ cắt đồng thời nhóm $-OH$ và $-F$ cho ra mảnh con $C_{13}H_{13}N_2$ ($m/z=196,6$) trước khi mất cả hai nhóm $-CH_3$ (piperazin) và vòng cyclopropane ($-CH_3CH_2CH_2$) sinh ra mảnh con $C_9H_3N_2$ ($m/z=138,8$). Trong hướng 2, phân tử mẹ cắt đồng thời nhóm $-CO_2$ và $-CH_2CH_2NH$ tạo ra mảnh con $C_{14}H_{14}FN_2O$ ($m/z=244,8$), sau đó quá trình phân mảnh tiếp tục như trong hướng 1. Khác với quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR, trong hướng 3, phân tử mẹ lần lượt mất các nhóm $-CO_2$ và $-F$, $-CH_2CH_2CH_2$ và $-CH_2NH$, $-CH_2CHNHCH_3$ sinh ra các phân mảnh $C_{16}H_{18}N_3O$ ($m/z=267,9$), $C_{12}H_9N_2O$ ($m/z=196,6$) và C_9HNO ($m/z=138,8$). Đối với hướng 4, phân tử mẹ nhường $-O$ tạo ra mảnh con $C_{17}H_{18}FN_3O_2$ ($m/z=315,1$), sau đó quá trình phân mảnh cũng xảy ra theo hai nhánh. Nhánh 4.1 cho thấy sự phân mảnh xảy ra tương tự như với quá trình SPF +RMR, tuy nhiên nhánh 4.2 chỉ tạo ra một phân mảnh con $C_{17}H_{18}N_3O_2$ ($m/z=295,9$).

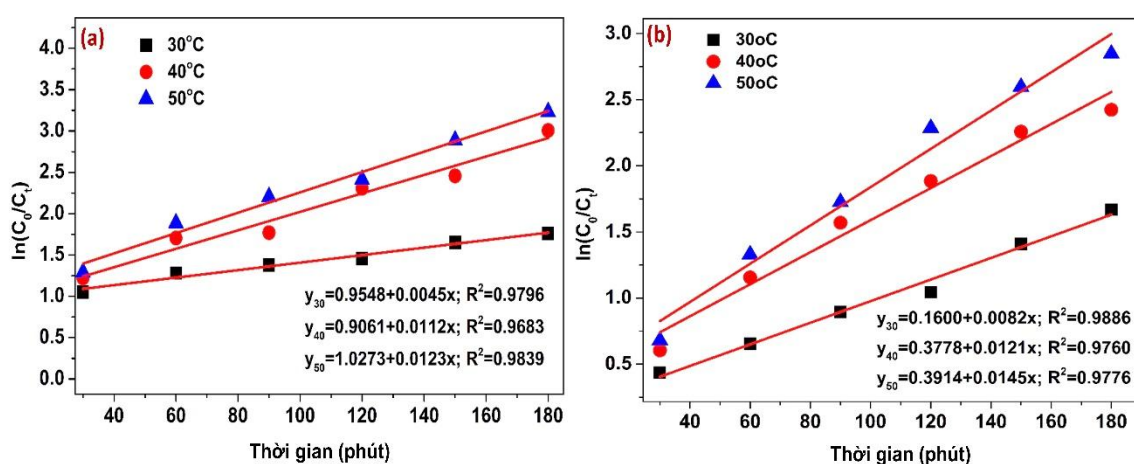


Hình 3.30. Quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của RMR (a) và RMG (b)

Như vậy, quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của hai xúc tác RMR và RMG có sự khác nhau rõ ràng, tuy nhiên, với sự hỗ trợ đồng thời của cả ánh sáng và siêu âm, CIP có khả năng phân hủy thành các mảnh có m/z nhỏ hơn so với quá trình phân hủy chỉ có sự hỗ trợ của siêu âm, chứng tỏ quang – Fenton – siêu âm phân hủy chất ô nhiễm hiệu quả hơn so với Fenton – siêu âm.

3.3.2.2. Động học quá trình phân hủy CIP bằng SPF

Động học quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của RMR và RMG được đánh giá qua mô hình động học giả bậc 1 (theo phương trình 3.7) tại các nhiệt độ khảo sát khác nhau. Đồ thị của các mô hình được đưa ra trong Hình 3.31.



Hình 3.31. Phương trình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR (a) và RMG (b)

Đối với quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR, mô hình động học giả bậc 1 phù hợp để mô tả quá trình này ở cả 3 nhiệt độ khảo sát (với $R^2 > 0,96$). Kết quả tính toán các thông số của các mô hình (bảng 3.9) cũng chỉ ra rằng hằng số tốc độ phân hủy CIP tăng khi nhiệt độ tăng. Tương tự như đối với quá trình phân hủy CIP bằng RMR, quá trình phân hủy bằng SPF+RMG, mô hình động học bậc 1 phù hợp để mô tả quá trình phân hủy tại tất cả các nhiệt độ khảo sát ($R^2 > 0,93$). Kết quả tính toán trong bảng 3.9 cũng chỉ ra rằng hằng số tốc độ quá trình phân hủy tăng khi nhiệt độ tăng. Điều này chứng tỏ năng lượng hoạt hóa của quá trình phân hủy ở các nhiệt độ có giá trị dương. Để khẳng định điều này, năng lượng hoạt hóa được tính

toán từ phương trình Arrhenius (Hình 3.31). Kết quả tính toán được trình bày trong Bảng 3.9.

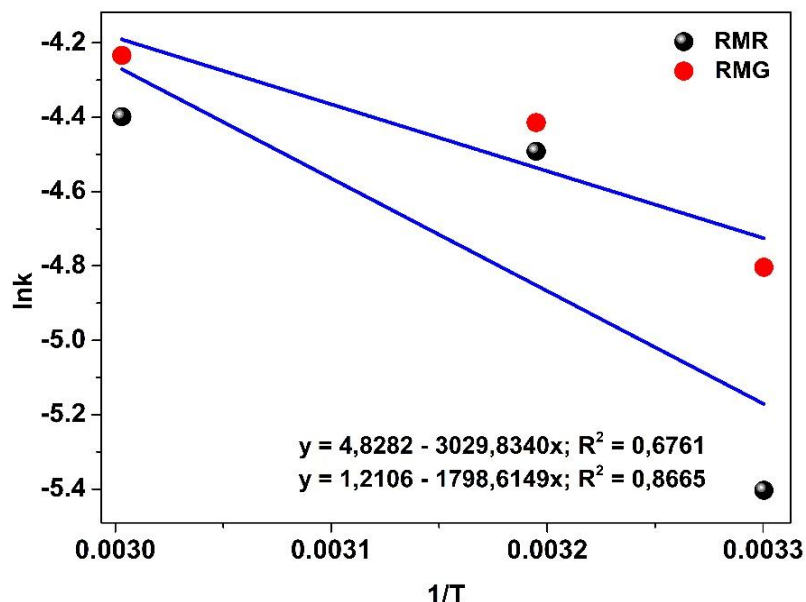
Bảng 3.9. Các thông số của phương trình động học giả bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SPF +RMR hoặc RMG

Vật liệu	Nhiệt độ (°C)	Phương trình	Các thông số		
			R ²	k ₁ (phút ⁻¹)	C
RMR	303	y = 0,0045x + 0,9548	0,9796	0,0045	0,9548
	313	y = 0,0112x + 0,9061	0,9683	0,0112	0,9061
	333	y = 0,0123x + 1,0273	0,9839	0,0123	1,0273
RMG	303	y = 0,0082x + 0,1600	0,9885	0,0082	0,16
	313	y = 0,0121x + 0,3778	0,9760	0,0121	0,3778
	333	y = 0,0145x + 0,3914	0,9776	0,0145	0,3914

Đối với quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR, đồ thị Arrhenius được trình bày trong Hình 3.32 cho thấy hệ số tương quan ($R^2=0,6761$) thu được từ đồ thị $1/T$ với $\ln k$ tương đối thấp do đó không phù hợp để sử dụng tính toán năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy. Dựa vào độ dốc ($-E_a/R$) của đồ thị, giá trị của năng lượng hoạt hóa biểu kiến E_a được tính toán tuy nhiên giá trị này chỉ mang tính chất gần đúng.

Kết quả tính toán được trình bày trong bảng 3.10. Có thể thấy, năng lượng hoạt hóa cho phản ứng phân hủy CIP với SPF +RMR là 25,190 kJ/mol. Tương tự, với quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMG, đồ thị Arrhenius với k_1 thu được từ mô hình động học bậc 1 phù hợp hơn để mô tả động học quá trình. Kết quả tính toán năng lượng hoạt hóa E_a từ phương trình động học 14,95 kJ/mol. Giá trị năng lượng hoạt hóa của các phản ứng phân hủy sử dụng hai xúc tác đều thấp hơn so với một số nghiên cứu khác, chứng tỏ phản ứng phân hủy diễn ra với hàng rào năng lượng thấp hơn và dễ xảy ra hơn. Ngoài ra, giá trị thu được từ phương trình động

học bậc 1 của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMG cũng nhỏ hơn so với năng lượng hoạt hóa của quá trình khuếch tán (20 - 30 kJ/mol) cho thấy quá trình chuyển khối xảy ra trên bề mặt chất xúc tác [60]. Tuy nhiên, giá trị tính của phản ứng phân hủy CIP với SPF + RMR (25190 kJ/mol) nằm trong khoảng năng lượng hoạt hóa của khuếch tán cho thấy quá trình khuếch tán xảy ra [155].



Hình 3.32. Đồ thị Arrhenius đối với quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR và RMG

Bảng 3.10. Các thông số tính toán từ phương trình Arrhenius của quá trình phân hủy CIP bằng SPF+RMR hoặc RMG

Vật liệu	Phương trình	R ²	E _a (J/mol)	A
RMR	y ₁ = -3029,8x + 4,8281	0,6761	25189,76	124,97
RMG	y ₁ = -1798,6x + 1,2106	0,8665	14953,56	3,355

Các thông số nhiệt động học của phản ứng phân hủy (ΔG^* , ΔH^* và ΔS^*) được tính theo các biểu thức (3.11, 3.12 và 3.13). Kết quả được trình bày trong Bảng 3.11.

Từ Bảng 3.11 có thể thấy, enthalpy (ΔH^*) của phản ứng phân hủy CIP bằng SPF+RMR đều dương và giảm dần (từ 22,67 kJ/mol xuống 22,50 kJ/mol) khi nhiệt độ khảo sát tăng lên (từ 303 K lên 323 K) chứng tỏ quá trình phân hủy CIP là quá trình thu nhiệt và ở nhiệt độ thấp, phản ứng đòi hỏi cung cấp nhiều năng lượng hơn.

Tương tự, tất cả các giá trị entropy (ΔS^*) (đặc trưng cho sự hỗn loạn giữa các phân tử nước và sản phẩm) đều dương và cũng giảm dần (từ 207,94 J/mol xuống 207,41 J/mol) khi nhiệt độ tăng chứng tỏ sự hỗn loạn tăng khi nhiệt độ tăng lên. Trong khi đó, năng lượng tự do Gibb (ΔG^*) đều có giá trị âm và cũng giảm khi nhiệt độ tăng chỉ ra rằng phản ứng là tự phát ở nhiệt độ cao.

Bảng 3.11. Các thông số nhiệt động lực học tính toán theo biểu thức Eyring – Polanyi của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR và RMG.

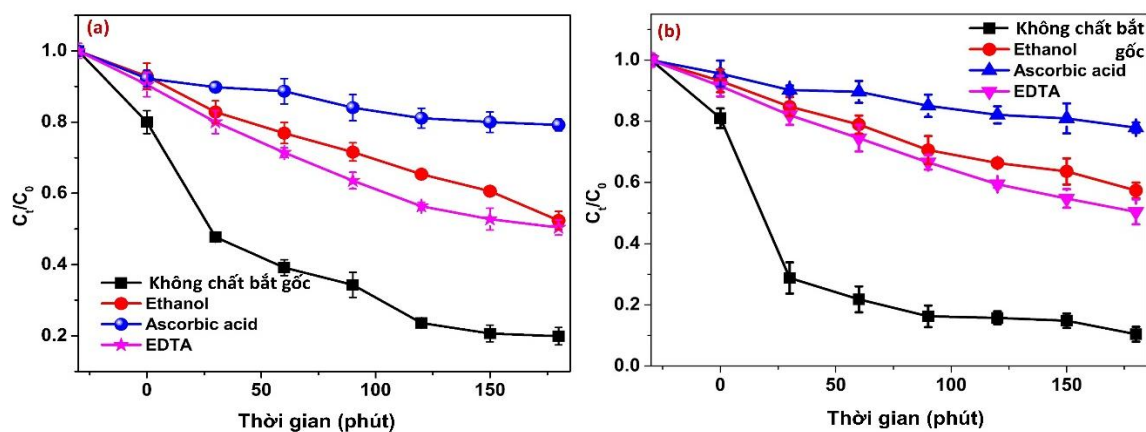
Mô hình	Nhiệt độ (°K)	E_a (J/mol)	ΔH^* (J/mol)	ΔS^* (J/mol)	ΔG^* (J/mol)
RMR	303	25189,76	22670,9	207,9462	-40336,8
	313		22587,76	207,6763	-42414,9
	323		22504,62	207,4148	-44490,4
RMG	303	14953,56	12434,418	268,4549	-68907,42
	313		12351,278	268,1849	-71590,61
	323		12268,138	267,9235	-74271,15

Đối với quá trình phân hủy với SPF +RMG, các thông số động học được tính theo hai mô hình động học. Kết quả cho thấy, enthalpy và entropy của phản ứng tại 303 K, 313 K và 323 K đều dương trong khi năng lượng tự do Gibb đều âm cho và giảm dần khi nhiệt độ tăng cho thấy xu hướng phân hủy tương tự như với SPF + RMR, phản ứng phân hủy thu nhiệt và xảy ra tự phát ở nhiệt độ cao.

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

Gốc tự do đóng vai trò khơi mào cho quá trình phân hủy CIP. Bên cạnh đó, hàm lượng gốc tự do ảnh hưởng đến tốc độ quá trình phân hủy. Do đó, khảo sát ảnh hưởng của gốc tự do đến quá trình phân hủy CIP bằng SPF + xúc tác là rất quan trọng, làm cơ sở để đề xuất cơ chế của quá trình phân hủy. Để thực hiện quá trình khảo sát, các thí nghiệm bẫy gốc tự do sinh ra trong quá trình phân hủy được thực hiện bằng cách thêm các tác nhân như ethanol, ascorbic axit và EDTA (ethylene diamine tetraacetic axit) để dập tắt các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), peroxide ($\cdot\text{O}_2^-$) và các lỗ trống (h^+). Kết quả được chỉ ra trong Hình 3.33. Có thể thấy, khi không có chất bẫy

gốc tự do, hiệu quả phân hủy CIP bằng SPF + RMR hoặc RMG cao, đạt hơn 90%. Tuy nhiên, khi thêm chất bắt gốc vào hiệu suất phân hủy giảm mạnh. Với sự có mặt EDTA (chất bắt gốc h^+), hiệu suất phân hủy bằng RMR và RMG giảm gần một nửa so với khi không có chất bắt gốc chứng tỏ vai trò không đáng kể của gốc h^+ đối với quá trình phân hủy. Khi thêm ethanol (chất bắt hay dập tắt gốc $\cdot OH$), hiệu suất phân hủy giảm mạnh hơn (C_t/C_0 tăng 0,199 lên 0,524 với RMR và từ 0,104 lên 0,574 với RMG) chỉ ra vai trò quan trọng của gốc $\cdot OH$ đối với quá trình phân hủy CIP. Ascorbic axit bắt gốc $\cdot O_2^-$ rất hiệu quả ($C_t/C_0=0,792$ với RMR và 0,779 với RMG) 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. Như vậy, quá trình phân hủy xảy ra do các gốc $\cdot O_2^-$ và $\cdot OH$ đóng vai trò quan trọng trong giai đoạn khơi mào của chuỗi phản ứng phân hủy CIP. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các phân tích từ phổ UV rắn và các tính toán từ đồ thị Mott Schotky của vật liệu.



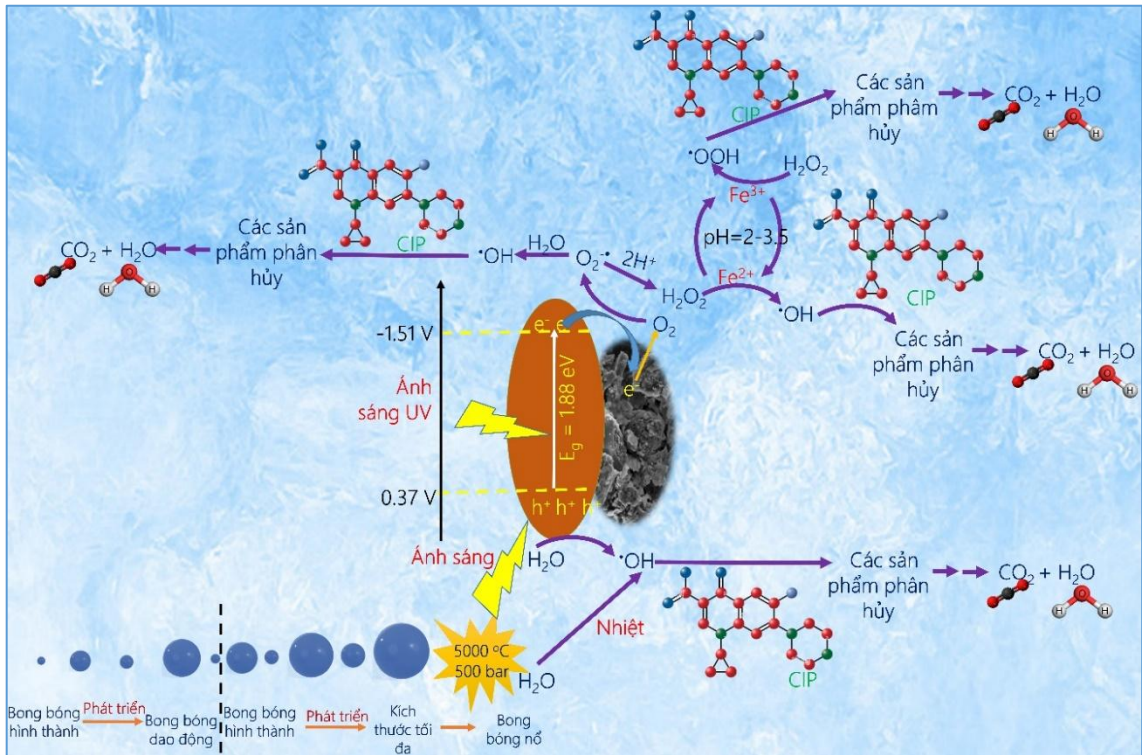
Hình 3.33. Ảnh hưởng của chất bắt gốc tự do ethanol, ascorbic axit, và EDTA đến SPF + RMR (a) và RMG (b)

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

Theo kết quả tính toán từ phổ UV rắn, đồ thị Mott Schotky và các kết quả phân tích phổ LC/MS, kết quả tính toán động học, nhiệt động học của quá trình và

kết quả khảo sát bất gôc tự do, cơ chế của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR và RMG đợc đề xuất.

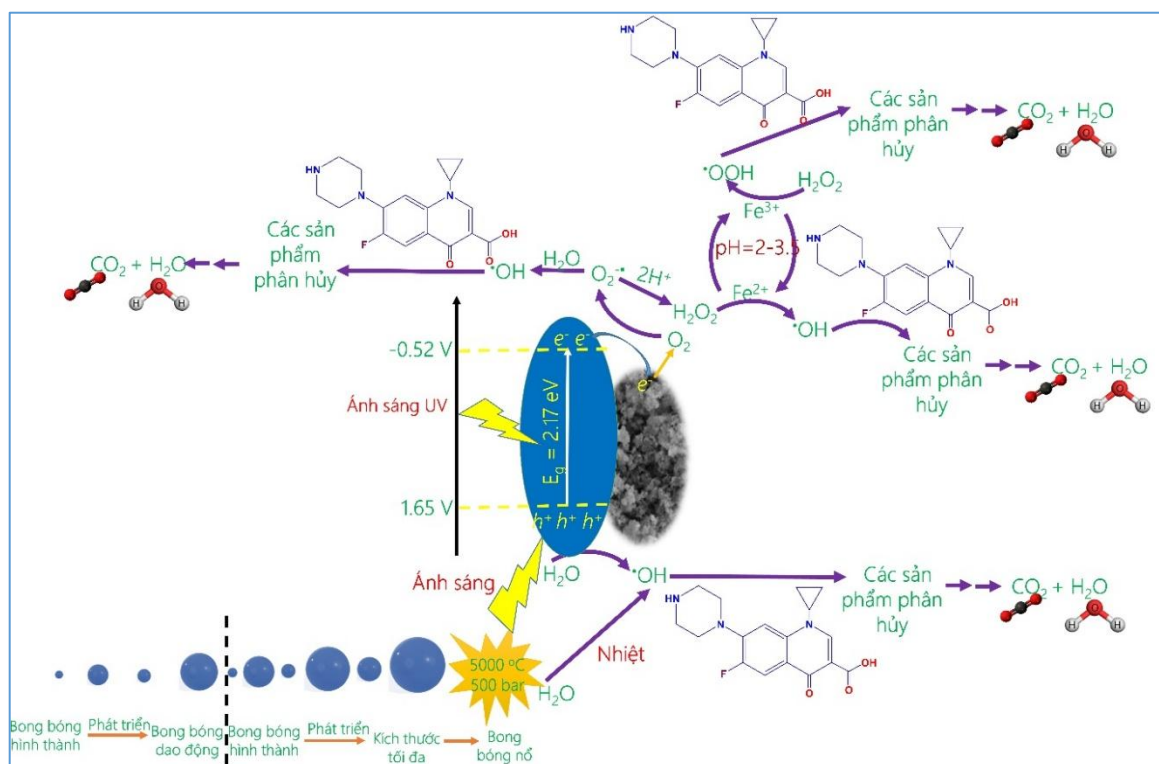
Cơ chế phân hủy CIP bằng SPF + RMR đợc thể hiện trong Hình 3.34. Dưới tác dụng của sóng siêu âm, các bong bóng khí đợc tạo ra và phát triển dần theo các chu kỳ nén – giãn xen kẽ với biên độ dao động không đổi của sóng cho đến khi đạt kích thước tới hạn thì nổ tung sinh ra nhiệt độ cao (khoảng 5000°C) và áp suất cao (500 bar), những tác nhân kích thích phân tử H₂O chuyển thành gôc tự do $\cdot\text{OH}$. Đồng thời, ánh sáng sinh ra do quá trình siêu âm và ánh sáng UV có tác dụng hiệp đồng trong việc kích thích các điện tử (e^-) nhảy từ vùng hóa trị lên vùng dẫn và để lại các lỗ trống (h^+). Các lỗ trống sau đó tham gia vào quá trình kích thích các phân tử nước sinh ra gôc tự do $\cdot\text{OH}$. Gôc tự do $\cdot\text{OH}$ sinh ra do nhiệt độ và áp suất cao từ quá trình siêu âm và sinh ra do ánh sáng UV cùng khơi mào cho phản ứng phân hủy phân tử CIP. Trong khi đó, các điện tử (e^-) từ vùng hóa trị có thể di chuyển đến vùng dẫn qua các lỗ xốp của vật liệu, giúp giảm sự tương tác giữa điện tử và lỗ trống, qua đó hạn chế quá trình tái tổ hợp điện tử – lỗ trống [48, 163]. Kết quả là, mật độ điện tử tại vùng dẫn tăng lên, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình kích thích nhiều phân tử O₂ để tạo ra nhiều gôc $\cdot\text{O}_2^-$ hơn. Một phần các gôc $\cdot\text{O}_2^-$ tương tác với phân tử H₂O tạo ra gôc $\cdot\text{OH}$, tác nhân khơi mào cho phản ứng phân hủy CIP, trong khi phần $\cdot\text{O}_2^-$ còn lại tương tác với H⁺ trong dung dịch sinh ra H₂O₂ tại chỗ. H₂O₂ tiếp tục phản ứng với tác nhân Fenton (Fe²⁺/Fe³⁺) tạo ra các gôc $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{OOH}$ trước khi các gôc này tấn công và khơi mào cho các phản ứng phân hủy CIP. Sản phẩm trung gian của quá trình phân hủy đã đợc phân tích và chỉ rõ trong sơ đồ quá trình phân hủy CIP (Hình 3.30).



Hình 3.34. Cơ chế đề xuất quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMR

Cơ chế của quá trình phân hủy CIP bằng SPF +RMG (Hình 3.35) cũng được đề xuất dựa vào các kết quả phân tích, tính toán từ phổ UV rắn, Mott Schotky, phổ LC/MS, động học, nhiệt động học của quá trình và bắt gốc tự do.

Có thể thấy, cơ chế phân hủy CIP bằng SPF + RMG tương tự như cơ chế phân hủy bằng SPF + RMR, tuy nhiên, hiệu suất phân hủy bằng SPF+RMG nhỏ hơn do năng lượng vùng cấm của RMG (2,17 eV) lớn hơn đáng kể so với của RMR (1,88 eV) nên điện tử chuyển dải hóa trị lên dải cộng hóa trị cũng lâu hơn [144, 141]. Hơn nữa, thành phần của của graphene, vật liệu đầu cho quá trình tổ hợp RMG, chỉ có carbon và oxy nên không có khả năng tham gia vào quá trình xúc tác dưới tác dụng của ánh sáng, trong khi thành phần của RMR có thêm SiO₂ từ than trâu, thành phần có khả năng tăng cường quá trình xúc tác quang. Vì vậy, hiệu suất phân hủy CIP với RMR cao hơn của RMG.



Hình 3.35. Cơ chế đề xuất quá trình phân hủy CIP bằng SPF với sự có mặt của xúc tác RMG

Các phản ứng xảy ra trong quá trình phân hủy CIP bằng SPF +RMR hoặc RMG bao gồm:



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 có thể được tận dụng làm nguyên liệu đầu để chế tạo vật liệu cho quá trình xử lý kháng sinh ciprofloxacin trong nước thông qua quá trình biến tính bằng than trâu và graphene. Trong đó, vật liệu tổ hợp từ bùn đỏ/than trâu (RMR) với tỉ lệ khối lượng bùn đỏ:than trâu tối ưu là 1:10 được tổng hợp với sự hỗ trợ của siêu âm trong 3 giờ. Vật liệu tổ hợp bùn đỏ/graphene (RMG) được tổng hợp theo phương pháp điện hóa (với thời gian điện hóa tối ưu là 3 giờ tại 2,75A, 30V).

2. Vật liệu tổ hợp (RMR, RMG): (1) Có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lần lượt là 44,22 m²/g và 42,08 m²/g; (2) Có chứa thành phần Fe tồn tại dưới dạng Fe²⁺, Fe³⁺ có vai trò xúc tác quang – Fenton; (3) Có chứa các nhóm chức chứa oxy (-OH, -COOH, C-O-C) đóng vai trò quan trọng cho quá trình hấp phụ chất ô nhiễm đến bề mặt vật liệu, đồng thời giúp giảm tổng trở của vật liệu (RMR: 2837,37 Ohm và RMG: 56,08 Ohm). Nhờ vậy (1) tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển điện tử hoặc tăng mật độ hạt mang điện dẫn đến giảm sự tái tổ hợp của điện tử - lỗ trống; (2) tạo thuận lợi cho sự hấp thụ ánh sáng, từ đó giúp cải thiện năng lượng vùng cấm của vật liệu xúc tác (RMR: E_g=1,88 eV và RMG: E_g=2,17 eV) giúp điện tử chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn dễ dàng hơn, qua đó 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, C₀=20 mg/L; LLVL=1,0 g/L; T=40 °C và V=150 mL.

3.1. Quá trình phân hủy CIP bằng SF + RMR: (1) tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 với tốc độ phân hủy đạt 0,00288 phút⁻¹; (2) quá trình thu nhiệt, phản ứng không tự phát, cần cung cấp năng lượng, xảy ra do do hấp phụ hóa học và/hoặc có sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng

phân hủy là 12403,37 J/mol nhờ phản ứng phân hủy diễn ra với hàng rào năng lượng thấp và dễ xảy ra hơn. Các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), peroxide ($\cdot\text{O}_2^-$) đóng vai trò khơi mào cho quá trình phân hủy CIP thành mảnh con có m/z nhỏ nhất là 168,8.

3.2. Quá trình phân hủy CIP bằng SF + RMG: (1) tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 với tốc độ phân hủy là $0,0121 \text{ phút}^{-1}$ tại 40°C ; (2) quá trình phân hủy tỏa nhiệt, xảy ra tự phát ở nhiệt độ thấp do sự hỗn loạn tăng. Năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn 0 chứng tỏ các phản ứng không có rào cản các gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), peroxide ($\cdot\text{O}_2^-$) đóng vai trò khơi mào cho quá trình phân hủy thành mảnh con có m/z nhỏ nhất là 204,8.

4. Quá trình phân hủy bằng SPF + RMR và RMG đạt tối ưu (91,02% và 94,65%) tại pH=5, $C_0=20 \text{ mg/L}$; $t=180 \text{ phút}$, $T = 40^\circ\text{C}$ và $V=350 \text{ mL}$, LLVL là 1,0 g/L. 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 lần lượt là $0,0045 \text{ phút}^{-1}$; $0,0112 \text{ phút}^{-1}$; $0,0123 \text{ phút}^{-1}$ tại nhiệt độ 30°C , 40°C và 50°C . 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 hydroxyl ($\cdot\text{OH}$), peroxide ($\cdot\text{O}_2^-$) đóng vai trò khơi mào cho quá trình phân hủy thành mảnh con có m/z nhỏ nhất là 138,8.

KIẾN NGHỊ

Để hoàn thiện quy trình phân hủy kháng sinh CIP trong nước thải bằng vật liệu xúc tác Fenton kết hợp với siêu âm và quang + siêu âm, cần khảo sát thêm:

(1) Khảo sát ảnh hưởng của các ion lạ (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Cl^- ...) và nước nền (nước sông, nước ao, nước hồ, nước cất, nước máy...) đến hiệu suất loại bỏ CIP để làm cơ sở đưa ra điều kiện xử lý cho nước thải thực;

(2) Khảo sát khả năng loại bỏ các loại kháng sinh khác (sulfamethoxazole, tetracycline, enrofloxacin, levofloxacin, oxycycline,...) và các chất hữu cơ khác (thuốc nhuộm, phenol, phenolic, thuốc trừ sâu,...) để khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu;

(3) Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố xử lý khác (nguồn sáng: Xenon, UVC, UVB, ánh sáng mặt trời; tần số siêu âm, ...) đến hiệu quả xử lý;

(4) Đánh giá độc tính của các sản phẩm trung gian;

(5) Thử nghiệm với nước thải thực trên mô hình pilot.

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 SiO₂@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 Fe₃O₄/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 trầu. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 10 – special issue 1, 287-292.

7) Nguyen Thi 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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. TÀI LIỆU TIẾNG VIỆT

1. Bùi Lan Anh, Phạm Thị Tô Liên, Trần Tú Nguyệt, Nguyễn Giang Phúc Khánh Nguyễn Thắng, (2020), ""Nghiên cứu tình hình sử dụng kháng sinh trong điều trị ngoại trú ở một bệnh viện tại thành phố Cần Thơ".", *Tạp chí Y Dược học Cần Thơ*. 30, pp. 29-36.
2. 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", *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*. 31(1), tr. 1-7.
3. Nguyễn Quốc Duy, Đỗ Châu Minh Vĩnh Thọ, (2019), "Nghiên cứu ứng dụng phương pháp LC-MS/MS xác định dư lượng kháng sinh doxycyclin và oxytetracyclin trong nước thải chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản", *Tạp chí Dược học*. 59(5), tr. 80-84.
4. Nguyễn Thị Thanh Hà, Bùi Thị Thu Hiền, Lê Thị Vân Anh, Nguyễn Xuân Đạt, Ngô Thị Thu Hương, Nguyễn Thị Ánh, Phạm Long Hải, Vũ Văn Tú, Vũ Thị Mai, Vũ Văn Doanh, (2022), "Nghiên cứu xử lý đồng thời kháng sinh Ciprofloxacin và levofloxacin trong môi trường nước bằng vật liệu Bismuth oxidide-BiOI", *Tạp chí khoa học Tài nguyên và Môi trường*. 6(41), tr. 14-21.
5. Lưu Đức Hải, (2014), ""Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu khoa học trọng điểm cấp Đại học Quốc gia Hà Nội"". mã số QGTĐ.11.06.
6. Lưu Đức Hải, (2020), "Xử lý bùn đỏ của các nhà máy nhôm thành gạch gốm xây dựng", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*. 12, tr. 38-40.
7. Nguyễn Thị Hạnh, Phạm Thị Hà Nhung, Dương Thị Thu Huyền, Nguyễn Văn Nội, (2016), "Sự phân hủy phẩm màu Direct Blue 71 bởi chất xúc tác quang FeNS-TiO₂ dưới ánh sáng khả kiến", *VNU Journal of Science: Earth Environmental Sciences*. 32(1S).

8. Đỗ Văn Mãi, Trần Văn Nhơn, Hà Minh Hiên, (2020), ""Đánh giá tình hình sử dụng kháng sinh trong điều trị tiêu chảy ở bệnh nhi nội trú tại Khoa Nhi - Bệnh viện Đa khoa tỉnh Kiên Giang năm 2019-2020".", *Tạp chí Y Dược học - Trường Đại học Y Dược Huế*. 6(10), pp. 15-24.
9. Lâm Yến Huệ, Đặng Duy Khánh, Dương Xuân Chử, (2023), ""Tình hình sử dụng kháng sinh hợp lý và một số yếu tố liên quan trong điều trị nội trú tại Bệnh viện Bình An–Kiên Giang năm 2021""", *Tạp chí Y Dược học Cần Thơ*. 56, pp. 8-16.
10. N. D. Le, T. H. Dinh, T. M. H. Nguyen, T. T. H. Hoang, T. H. Vu, T. M. H. Pham, T. T. Duong, T. P. Q. Le, (2024), ""Initial survey and assessment of some antibiotics in surface water of the Van Quan lake, Hanoi".", *HaUI Journal of Science and Technology*,. Vol. 60,, pp. pp. 125-131.
11. Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Văn Tuyền, Nguyễn Quốc Trung, Phạm Sơn Lâm, (2016), "Tổng quan các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*. 58(9).
12. Nguyễn Thị Mai, Đặng Văn Thành, Nguyễn Mạnh Khải, Trần Thị Minh Hằng, (2024), ""Sonodegradation of Sulfamethoxazole in Water Using Red Mud and Rice Husk Biochar Catalysis""", *VNU Journal of Science: Earth Environmental Sciences*. 40(1).
13. Phạm Tuấn Nhi, (2016), "Kết quả thực nghiệm xử lý chất thải bùn đỏ bằng công nghệ geopolymer", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*. 58(6).
14. Nguyễn Thị Thu Phương, Lê Thị Thùy Linh, Trần Thị Ngân, Nguyễn Thị Hạnh, Nguyễn Thanh Tâm, (2022), ""Thực trạng sử dụng kháng sinh điều trị viêm phổi bệnh viện tại khoa hồi sức tích cực, bệnh viện Kiến An Hải Phòng năm 2020""", *Tạp chí y học Việt Nam*. 515, pp. 10-18.
15. Lê Minh Tuấn, Đỗ Văn Mạnh, (2019), "Ứng dụng sóng siêu âm tần số thấp để tiền xử lý bùn hữu cơ", *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*. 61(1).
16. Phạm Thị Thanh Yên, Nguyễn Quang Trung, Huỳnh Trung Hải, (2015), "Nghiên cứu xác định kháng sinh sulfathiazole, sulfamethazine, sulfamethoxazole,

sulfamerazine trong nước mặt bằng sắc ký lỏng hai lần khối phổ ", *Tạp chí phân tích Hoá Lý và Sinh học*. 20, pp. 20-29.

17. Bùi Xuân Vững, Hoàng Thị Thu Thảo, (2016), "Nghiên cứu chiết sắt từ bùn đỏ để phân hủy methylene xanh bằng hệ Fenton cải tiến Fe(III)-oxalat/H₂O₂/mặt trời", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*. 21(2), pp. 144-150

TÀI LIỆU TIẾNG ANH

18. Gosomji A. MA, (2013), "Determination of the concentration of dissolved oxygen in water samples from Pankshin town to monitor water pollution", *Chem. Materi. Res.* 3(3), pp. 13-17.
19. Ahmed W., Mehmood S., Mahmood M., Ali S., Shakoore A., Núñez-D. A., R. M. M. A. Asghar, Zhao H., Liu W. J. Li W. D., (2023), "Adsorption of Pb (II) from wastewater using a red mud modified rice-straw biochar: Influencing factors and reusability", *Environmental Pollution*. 326, pp. 121405.
20. Alkan G., Schier C., Gronen L., Stopic S. Friedrich B., (2017), "A mineralogical assessment on residues after acidic leaching of bauxite residue (red mud) for titanium recovery", *Metals*. 7(11), pp. 458.
21. Ameta R., Chohadia A. K., Jain R. Punjabi P. B. (2018), "Fenton and photo-Fenton processes", *Advanced oxidation processes for waste water treatment*, Elsevier, tr. 49-87.
22. Ammar H. B., (2016), "Sono-Fenton process for metronidazole degradation in aqueous solution: effect of acoustic cavitation and peroxydisulfate anion", *Ultrasonics sonochemistry*. 33, pp. 164-169.
23. Antunes M. L. P., Cruz N. C. D., Delgado A. D. O., Durrant S. F., Bortoleto J. R. R., Lima V. F., Santana P. L., Caseli L. Rangel E. C., (2014), "Feasibility of RF Sputtering and PIIID for production of thin films from red mud", *Materials Research*. 17, pp. 1316-1323.
24. Anvarbekovich A.R., Berikkalikyzy D. S., Iliyaevna M.A., Utku A. A. Zhomartkyzy B. U., (2021), "Modification of the phase composition of low-

- grade gibbsite-kaolinite bauxites", *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra= Complex use of mineral resources*. 317(2), pp. 94-102.
25. Araujo F. V. F., Yokoyama L., Teixeira L. A. C. Campos J.C., (2011), "Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discoloration of a reactive dye solution", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 28, pp. 605-616.
20. Nimibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi Donbebe Wankasi, (2017), "Modelling and interpretation of adsorption isotherms", *Journal of chemistry*. 2017(1), pp. 3039817.
26. Aydin S., Aydin M. E., Beduk F. Ulvi A., (2019), "Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe₃O₄/red mud-nanoparticles", *Science of the total environment*. 670, pp. 539-546.
27. Babgi B., Zhou M. F., Aksu M., Alghamdi Y. Ashokkumar M., (2016), "Initial growth of sonochemically active and sonoluminescence bubbles at various frequencies", *Ultrasonics Sonochemistry*. 29, pp. 55-59.
28. Babuponnusami A. Muthukumar K., (2011), "Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods", *Clean-Soil, Air, Water*. 39(2), pp. 142-147.
29. Babuponnusami A. Muthukumar K., (2014), "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(1), pp. 557-572.
20. Barbusiński K., (2009), "The full-scale treatment plant for decolourisation of dye wastewater", *Architecture Civil Engineering Environment*. 2, pp. 89-93.
31. Benson S. W. Dobis O., (1998), "Existence of negative activation energies in simple bimolecular metathesis reactions and some observations on too-fast reactions", *The Journal of Physical Chemistry A*. 102(27), pp. 5175-5181.
32. Bokare A. D. Choi W. Y., (2014), "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes", *Journal of hazardous materials*. 275, pp. 121-135.

33. Borba L. L., Cuba R. M. F., Terán F. J. C., Castro M. N., Mendes T. A., (2019), "Use of adsorbent biochar from Pequi (*Caryocar Brasiliense*) husks for the removal of commercial formulation of glyphosate from aqueous media", *Brazilian Archives of Biology Technology*. 62, pp. e19180450.
34. Bu Q. W., Cao Y., Yu G., He X. F., Zhang H. D., Sun J. Y., Yun M. Q., Cao Z. G., (2020), "Identifying targets of potential concern by a screening level ecological risk assessment of human use pharmaceuticals in China", *Chemosphere* 246, pp. 125818.
35. Buzuayehu A., H. C. Ananda M., Enyew A., (2018), "Summary on adsorption and photocatalysis for pollutant remediation: mini review", *Journal of Encapsulation Adsorption Sciences*. 8(4), pp. 225-255.
36. Cablik V., (2007), "Characterization and applications of red mud from bauxite processing", *Gospodarka surowcami mineralnymi*. 23(4), pp. 27-38.
37. Cao M. H., Wang P. F., Ao Y. H., Wang C., Hou J., Qian J., (2016), "Visible light activated photocatalytic degradation of tetracycline by a magnetically separable composite photocatalyst: graphene oxide/magnetite/cerium-doped titania", *Journal of colloid interface science*. 467, pp. 129-139.
38. Carneiro J., Capela M. N., Tobaldi D. M., Novais R. M., Seabra M. P., Labrincha J. A., (2018), "Red mud and electroplating sludge as coloring agents of distinct glazes: The influence of heat treatment", *Materials Letters*. 223, pp. 166-169.
39. Carra I., Sánchez J. L. G., López J. L. C., Malato S., Pérez J. A. S., (2014), "Phenomenological study and application of the combined influence of iron concentration and irradiance on the photo-Fenton process to remove micropollutants", *Science of the total environment*. 478, pp. 123-132.
40. Castaldi P., Silveti M., Enzo S., Melis P., (2010), "Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste)", *Journal of Hazardous materials*. 175(1-3), pp. 172-178.
41. Chaerun S., Khodijah S., Robi S. M., Wahyudin P. M., Mohammad Z., (2017), "Indirect bioleaching of low-grade nickel limonite and saprolite ores using fungal

- metabolic organic acids generated by *Aspergillus niger*", *Hydrometallurgy*. 174, pp. 29-37.
42. Chagas P., Da Silva A. C., Passamani E. C., Ardisson J. D., de Oliveira L. C. A., Fabris J. D., Paniago R. M., Monteiro D. S. Pereira M. C., (2013), " δ -FeOOH: a superparamagnetic material for controlled heat release under AC magnetic field", *Journal of nanoparticle research*. 15, pp. 1-7.
43. Chakma S. Moholkar V. S., (2013), "Physical mechanism of sono-Fenton process", *AIChE Journal*. 59(11), pp. 4303-4313.
44. Che H. X., G. T. We, Fan Z. D., Zhu . Y. L., Zhang L. Y., Wei Z. Z., Huang X. L. Wei L. R., (2023), "Super facile one-step synthesis of sugarcane bagasse derived N-doped porous biochar for adsorption of ciprofloxacin", *Journal of Environmental Management*. 335, pp. 117566.
45. Chen X. J., Lu A. X. Qu G., (2013), ""Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent"", *Ceramics international*. 39(2), pp. 1923-1929.
46. Chen X. N., Wang X. H. Fang D., (2020), "A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials", *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostructures*. 28(12), pp. 1048-1058.
47. Chen Y., Zhang T.-A., Lv G. Z., Chao X. Yang X. W., (2022), "Extraction and utilization of valuable elements from bauxite and bauxite residue: a review", *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*. 109(1), pp. 228-237.
48. Li J. Q. Chen Y., Huang F., Zhou J., Zhou D. F., Liu, W., (2007), "The performance research on absorbing SO₂ waste gas with Bayer red mud", *J. Guizhou Univ. Technol. Nat. Sci. Ed*. 36, pp. 30-37.
49. Chinnadurai D., Rajendiran R., Selvaraj A. R., Kim H.-J. Prabakar K., (2020), "Interplay between porous texture and surface-active sites for efficient oxygen reduction reactions in N-inherited carbon", *New Journal of Chemistry*. 44(26), pp. 10911-10917.

50. Corrêa P. C., Oliveira G. H. H., Botelho F. M., Goneli A. L. D., Carvalho F. M., (2010), "Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem", *Revista Ceres*. 57, pp. 595-601.
51. Cui Y.-W., Li J., Du Z.-F., Peng Y.-Z., (2016), "Cr (VI) adsorption on red mud modified by lanthanum: Performance, kinetics and mechanisms", *PLoS One* 11(9), pp. e0161780.
52. Damayanti R., Khareunissa H., (2016), "Composition and characteristics of red mud: A case study on tayan bauxite residue from alumina processing plant at west kalimantan", *Indonesian Mining Journal*. 19(3), pp. 179-190.
53. Deng H. H., Qin C. Q., Pei K. M., Wu G. Y., Wang M., Ni H. G., Ye P., (2021), "TiO₂/reduced hydroxylated graphene nanocomposite photocatalysts: Improved electron-hole separation and migration", *Materials Chemistry and Physics*. 270, pp. 124796.
54. Dodoo-A. D., Konadu D. S., Annan E., Buabeng F. P., Yaya A., Agyei-T. F., (2013), "Fabrication and characterisation of Ghanaian bauxite red mud-clay composite bricks for construction applications", *American Journal of Materials Science*. 3(5), pp. 110-119.
55. Dodoo-A. D., Nuamah R. A., Agyei-T. B., Obada D. O., Yaya A., (2017), "Awaso bauxite red mud-cement based composites: Characterisation for pavement applications", *Case studies in construction materials*. 7, pp. 45-55.
56. Dolgov A., Lopaev D., Lee C. J., Zoethout E., Medvedev V., Yakushev O., Bijkerk F., (2015), "Characterization of carbon contamination under ion and hot atom bombardment in a tin-plasma extreme ultraviolet light source", *Applied surface science*. 353, pp. 708-713.
57. Dükkancı M., (2018), "Sono-photo-Fenton oxidation of bisphenol-A over a LaFeO₃ perovskite catalyst", *Ultrasonics sonochemistry*. 40, pp. 110-116.

58. Elham A.-B.Hosseini A., (2023), "Enhancement of tetracycline removal in aquatic environment by nano-pyrite/H₂O₂/ultrasound as a sono-Fenton process", *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*. 8(2), pp. 179-189.
59. ElShafei G. M. S., Yehia F. Z., Dimitry O.I. H., Badawi A. M.Eshaq G., (2014), "Ultrasonic assisted-Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu", *Ultrasonics sonochemistry* 21(4), pp. 1358-1365.
60. Eskandarloo H., Badiei A., Behnajady M. A.Ziarani G. M., (2016), "Ultrasonic-assisted degradation of phenazopyridine with a combination of Sm-doped ZnO nanoparticles and inorganic oxidants", *Ultrasonics sonochemistry*. 28, pp. 169-177.
61. Ewa A., Ewa M., Dominika S.Wojciech B., (2022), "Degradation of the selected antibiotic in an aqueous solution by the fenton process: kinetics, products and ecotoxicity", *International Journal of Molecular Sciences*. 23(24), pp. 15676.
62. Fang Q.-R., Makal T. A., Young M. D.Zhou H.-C., (2010), "Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks", *Comments on Inorganic Chemistry*. 31(5-6), pp. 165-195.
63. Feng H.Le-C. L., (2004), "Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process", *Journal of Zhejiang University-Science A*. 5(2), pp. 198-205.
64. Fukumori Y., Nomura T., Adschiri T., Ohara S., Saito F., Naito M., Okuyama K., Kawahara M., Suzuki H.Sasaki T. (2008), "Structural control of nanoparticles", *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, tr. 49-112.
65. Germgård U., (2017), "The Arrhenius Equation is Still a Useful Tool in Chemical Engineering". 32(1), pp. 21-24.
61. Ghorbani A.Fakhariyan A., (2013), "Recovery of Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ from bauxite processing waste (red mud) by using combination of different acids", *Journal of Basic applied scientific research*. 3(1), pp. 187-191.

66. Ghorbani A., Nazarfakhari M., Poursad Y. Abbasi S. M. (2013), Removal of Pb ion from water samples using red mud (bauxite ore processing waste), *E3S Web of conferences*, EDP Sciences, tr. 41019.
67. Ghorbani Y., Oliazadeh M. Shahvedi A., (2008), "Aluminum solubilization from red mud by some indigenous fungi in Iran", *Journal of Applied Biosciences*. 7, pp. 207-213.
68. Ghosh I., Guha S., Balasubramaniam R. Kumar A. V. R., (2011), "Leaching of metals from fresh and sintered red mud", *Journal of hazardous materials*. 185(2-3), pp. 662-668.
69. Glaydson S. dos R., Bergna D., Alejandro G., Lima E. C., Tao H., Mu N.L. M., (2023), "Preparation of highly porous nitrogen-doped biochar derived from birch tree wastes with superior dye removal performance", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 669, pp. 131493.
70. A. L.D de Goneli, Correa P. C., Oliveira GHH de Botelho F. M., (2010), "Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds", *Transactions of the ASABE*. 53(1), pp. 191-197.
71. Guo Y. X., Zhang Y., Huang H. W., Meng K., Hu K. R., Hu P., Wang X. K., Zhang Z. L. X. H. Meng, (2014), ""Novel glass ceramic foams materials based on red mud"", *Ceramics International*. 40(5), pp. 6677-6683.
72. Hou C., Gheorghiu S., Huxley V. H. Pfeifer P., (2010), "Reverse engineering of oxygen transport in the lung: adaptation to changing demands and resources through space-filling networks", *PLoS Computational Biology*. 6(8), pp. e1000902.
73. Hou J., Li Y., Guo H., Wang Yufen, He Y., Zhu T. Liu Y., (2023), ""In situ generation of H₂O₂ for Fenton oxidation in electrochemical system for the enhancement of sludge dehydration"", *Journal of Cleaner Production*. 390, pp. 136161.
74. Iqbal A., Saidu U., Sreekantan S., Ahmad M. N., Rashid M., Ahmed N. M, Danial W. H. Wilson L. D, (2021), "Mesoporous TiO₂ implanted ZnO QDs for

the photodegradation of tetracycline: Material design, structural characterization and photodegradation mechanism", *Catalysts*. 11(10), pp. 1205.

75. Jerng S.-K., J. H. Lee, Y. S. Kim S.-H. Chun, (2013), "Graphitic carbon grown on fluorides by molecular beam epitaxy", *Nanoscale research letters*. 8, pp. 1-4.
76. Jiang Y., Ran J., Mao K., Yang X., Zhong L., Yang C., Feng X. Zhang H., (2022), "Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments", *Ecotoxicology Environmental Safety*. 236, pp. 113464.
77. Johansson Ö., Pamidi T., Khoshkhoo M. Sandström Å. (2017), *Sustainable and energy efficient leaching of tungsten (W) by ultrasound controlled cavitation*, Luleå tekniska universitet.
78. Junior E. H. F., (2018), "Characterization of Bauxite Residue in Bukit Goh, Pahang, Malaysia", *Journal for Studies in Management Planning*. 4(11), pp. 50-60.
79. Katyal A. Morrison R. D. (2007), "Forensic applications of contaminant transport models in the subsurface", *Introduction to Environmental forensics*, Elsevier, tr. 513-575.
80. Khamaruddin P. F., Bustam M A. Omar A A. (2011), Using Fenton's reagents for the degradation of diisopropanolamine: effect of temperature and pH, *International conference on environment and industrial innovation*, tr. 12-17.
81. Khodadadi M., Panahi A. H., Al-Musawi T. J., Ehrampoush M. H. Mahvi A. H., (2019), "The catalytic activity of FeNi₃@ SiO₂ magnetic nanoparticles for the degradation of tetracycline in the heterogeneous Fenton-like treatment method", *Journal of Water Process Engineering*. 32, pp. 100943.
82. BAV R. Kumar Ramakrishna G., (2023), "Performance evaluation of red mud as a construction material—A review", *Materials Today: Proceedings*.
83. Kumar P. S., Prot T., Korving ., Keesman K. J., Dugulan I., van Loosdrecht M. C. M. Witkamp G.-J., (2017), "Effect of pore size distribution on iron oxide

- coated granular activated carbons for phosphate adsorption–Importance of mesopores", *Chemical Engineering Journal*. 326, pp. 231-239.
84. Lamkhanter H., Frindy S., Park Y., Sillanpää M., Mountacer H., (2022), "Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of Acibenzolar-S-Methyl fungicide in aqueous solution", *Chemistry Africa*. 5(3), pp. 683-690.
81. Leal P. V. B., Magriotis Z. M., de Sales P. F., Papini R. M., de Magalhaes V. P. R., (2017), "Effect of the acid treatment conditions of kaolinite on etheramine adsorption: A comparative analysis using chemometric tools", *Journal of environmental management*. 197, pp. 393-403.
85. Leighton T. G., (2007), "What is ultrasound?", *Progress in biophysics molecular biology*. 93(1-3), pp. 3-83.
86. Liu P., Wu Z., Abramova A. V., Cravotto G., (2021), "Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: A review", *Ultrasonics Sonochemistry*. 74, pp. 105566.
85. Liu X.-m., Tang B.-w., Yin H.-f., Mukiza E., (2018), "Durability and environmental performance of bayer red mud-coal gangue-based road base material", *Chinese Journal of Engineering*. 40(4), pp. 438-445.
86. Liu Y., Lin C. X., Wu Y. G., (2007), "Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method", *Journal of Hazardous materials*. 146(1-2), pp. 255-261.
87. Liu Y., Wu X. X., Lv H., Cao Y. F., Ren H., (2019), "Boosting the photocatalytic hydrogen evolution activity of gC₃N₄ nanosheets by Cu₂(OH)₂CO₃-modification and dye-sensitization", *Dalton Transactions*. 48(4), pp. 1217-1225.
88. Liu Y., Naidu R., (2014), "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals", *Waste management*. 34(12), pp. 2662-2673.

89. Lotfi G. F., Zahmatkesh A. M., Bonyadi Z., (2023), "Removal of metronidazole antibiotic by modified red mud from aqueous solutions: process modeling, kinetic, and isotherm studies", *Applied Water Science*. 13(10), pp. 202.
90. Lu C., Deng K. L., Hu C., Lyu L., (2020), "Dual-reaction-center catalytic process continues Fenton's story", *J Frontiers of Environmental Science Engineering* 14, pp. 1-9.
91. H. D. Luu, M.K. Nguyen, V. Q. Tran, X. H. Nguyen, (2014), "Material composition and properties of red mud coming from alumina processing plant Tanrai, Lamdong, Vietnam", *International Journal of Research in Earth & Environmental Sciences*. 1(6), pp. 2311-2484.
92. Luu T. T., Dinh V.-P., Nguyen Q.-H., Tran N.-Q., Nguyen D.-K., Ho T.-H., Nguyen V.-D., Tran D. X., Kiet H.T., (2022), "Pb (II) adsorption mechanism and capability from aqueous solution using red mud modified by chitosan", *Chemosphere*. 287, pp. 132279.
92. Ma X. L., Luo M., Yan L. Q., Tang N. L., Li J. P., (2019), "Preparation of a magnetically recyclable visible-light-driven photocatalyst based on phthalocyanine and its visible light catalytic degradation of methyl orange and p-nitrophenol", *New Journal of Chemistry*. 43(24), pp. 9589-9595.
93. Ma Z.-W., Zhang K.-N., Zou Z.-J., Lü Q.-F., (2021), "High specific area activated carbon derived from chitosan hydrogel coated tea saponin: One-step preparation and efficient removal of methylene blue", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(3), pp. 105251.
94. Malakootian M., Asadzadeh S. N., (2020), "Oxidative removal of tetracycline by sono Fenton-like oxidation process in aqueous media", *Desalination and water treatment*. 193, pp. 392-401.
95. Malato S., Fernández-I. Pi., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W., (2009), "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends", *Catalysis today*. 147(1), pp. 1-59.

96. Manekar S., Mohapatra T., Thakur C., Ghosh P., (2021), "Degradation of trypan blue dye using neutralized red mud in circulating fluidized bed reactor and its kinetics study", *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 19(9), pp. 873-879.
97. Manenti D. R., Soares P. A., Módenes A. N., Espinoza-Q. F. R., Boaventura R. A. R., Bergamasco R., Vilar V. J. P., (2015), "Insights into solar photo-Fenton process using iron (III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal*. 266, pp. 203-212.
98. Mei H. X., Gao Z. L., Zhao K. J., Li M. Q., Ashokkumar M., Song A. X., Cui J. W., Caruso F., Hao J. C., (2021), "Sono-Fenton Chemistry Converts Phenol and Phenyl Derivatives into Polyphenols for Engineering Surface Coatings", *Angewandte Chemie International Edition*. 60(39), pp. 21529-21535.
99. Mejjide J., Dunlop P. S. M., Pazos M., Sanromán M. A., (2021), "Heterogeneous electro-fenton as "Green" technology for pharmaceutical removal: A review", *Catalysts* 11(1), pp. 85.
100. Minisy I. M., Salahuddin N. A., Ayad M. M., (2021), "Adsorption of methylene blue onto chitosan–montmorillonite/polyaniline nanocomposite", *Applied Clay Science*. 203, pp. 105993.
101. Moradi M., Elahinia A., Vasseghian Y., Dragoi E.-N., Omid F., Khaneghah A. M., (2020), "A review on pollutants removal by Sono-photo-Fenton processes", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8(5), pp. 104330.
102. Muench J. L., Kruuv J. J. R., Lepock, (1996), "A two-step reversible–irreversible model can account for a negative activation energy in an Arrhenius plot", *Cryobiology*. 33(2), pp. 253-259.
103. Muhsan A. A., Lafdi K., (2019), "Numerical study of the electrochemical exfoliation of graphite", *SN Applied Sciences*. 1, pp. 1-8.
104. Nadaroglu H., Kalkan E., (2012), "Removal of cobalt (II) ions from aqueous solution by using alternative adsorbent industrial red mud waste material", *International Journal Physics Science*. 7(9), pp. 1386-1394.

105. Nandee R., Chowdhury M. A., Shahid A., Hossain N.Rana M., (2022), "Band gap formation of 2D material in graphene: Future prospect and challenges", *Results in Engineering*. 15, pp. 100474.
106. Naser G. F., Dakhil I. H. Hasan A. A., (2024), "Evaluation of Electro-Fenton Process for Removal of Amoxicillin from Simulated Wastewater".
107. Ngaha M. C. D., Djemmoe L. G., Njanj E. Kenfack I. T., (2018), "Biosorption isotherms and kinetics studies for the removal of 2, 6-dichlorophenol and phenol using palm tree trunk (*Elaeis guineensis*)", *Journal of Encapsulation Adsorption Sciences*. 8(3), pp. 156-177.
108. Nguyen T. M., Dang V. T., Trinh N. H., Hoa T. H. H., Nguyen M. K., Nguyen D. D., Cher M. T. Pham V. H., (2024), "Highly adsorptive removal of heavy metal, dye, and antibiotic pollutants using functionalized graphene nanosheets sono-electrochemically derived from graphitic waste", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 12(3), pp. 113020.
109. Nguyen T. T. Y., Nguyen P. A., Nguyen T. T. V., Nguyen T. Huynh K. P. H., (2018), "Adsorption of Cr (VI) by material synthesized from red mud and rice husk ash", *Vietnam Journal of Science, Technology Engineering and Technology Journal*. 60(4), pp. 3-7.
110. Nidheesh P. V. G., Soliu O M.-H. C. A., Mousset E. Ol.-V. H. T., Clément Z. Minghua O. M. A., (2023), "Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 53(8), pp. 887-913.
111. Nkolo M. Y. N., Noah N. J. Bardet S., (2008), "Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; *G. Pellegriniana* JL)", *Thermochimica Acta*. 468(1), pp. 1-5.
112. Oturan N. Oturan M. A. (2018), "Electro-fenton process: Background, new developments, and applications", *Electrochemical water and wastewater treatment*, Elsevier, tr. 193-221.

113. Paiva A. E., Guin J. P., Vasquez J. F. B., Thampi K R., Sullivan J. A., Borsagli F. GL M.Morris M.I A., (2023), "Degradation of an antibiotic via a photo-Fenton process on block copolymer-nanopatterned iron oxide coated substrates", *Chemical Engineering Journal*. 466, pp. 142925.
114. Pan Z. H., Zhang Y.Xu Z. Z., (2009), "Strength development and microstructure of hardened cement paste blended with red mud", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 24(1), pp. 161-165.
115. Peng X. M., Hu F.P., Lam F. L., Wang Y. J., Liu Z. M.Dai H. L., (2015), "Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon", *Journal of colloid interface science*. 460, pp. 349-360.
116. Pignatello J. J., Oliveros E.MacKay A., (2006), "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry", *Critical reviews in environmental science technology*. 36(1), pp. 1-84.
117. Pirsahab M.Moradi N., (2020), "Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway—a systematic review", *RSC advances*. 10(13), pp. 7396-7423.
118. Poling B. E., Prausnitz J. M.J. P. O'connell (2001), *The properties of gases and liquids*, Vol. 5, Mcgraw-hill New York.
119. Prajapati S. S., Najjar PA M.Tangde V. M., (2016), "Removal of phosphate using red mud: an environmentally hazardous waste by-product of alumina industry", *Advances in Physical Chemistry* 2016(1), pp. 9075206.
120. Prato-G. D.Buitrón G., (2011), "Degradation of azo dye mixtures through sequential hybrid systems: Evaluation of three advanced oxidation processes for the pre-treatment stage", *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*. 223(2-3), pp. 103-110.

121. Prato-G. D., Vasquez-M. R.Hernandez-E. M., (2009), "Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes", *Solar Energy*. 83(3), pp. 306-315.
122. Pridobivanje UGZ.Blata E., (2013), "Utilization of geopolymerization for obtaining construction materials based on red mud", *Materiali in tehnologije*. 47(1), pp. 99-104.
123. Pujals D C., Garcés D ., de Fuentes O A.LF D. García, (2011), "XPS of carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes", *Nucleus*, pp. 15-18.
124. Qi Y. C. (2021), The neutralization and recycling of red mud—a review, *Journal of physics: conference series*, IOP Publishing, tr. 012004.
125. T. Qingfa, C. FeilongX. Xuefeng, (2012), "Study of the fragmentation patterns of nine fluoroquinolones by tandem mass spectrometry", *Analytical letters*. 45(1), pp. 43-50.
126. Moreira R, Chenlo F, Torres MDVallejo N., (2008), "Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits", *Journal of Food Engineering*. 88(4), pp. 514-521.
127. Ramdhani EP., Permana D., Wulandari F.Prasetyoko D. (2019), The Leaching Process of Alumina from Red Mud for Synthesis of Mesoporous Alumina, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, tr. 012036.
128. Ren H.-j., Tang Y.-J., Shi W.-l., Chen F.-y.Xu Y.-s., (2019), "Red mud modified with graphene oxide for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards the degradation of antibiotics", *New Journal of Chemistry* 43(48), pp. 19172-19179.
129. Riski O., Prasetyoko D., Febrianti D. K., Ni'mah Y. L., Iftitahiyah V. N., Qoni'ah I.Santoso E., (2019), "The effect of crystallization time and H₂O/CTAB ratio in the synthesis of mesoporous alumina from bauxite residue (red mud)", *Malaysian Journal of Fundamental Applied Sciences*. 15(1), pp. 93-98.

130. Rivas F. J., Beltran F. J., Frades J.Buxeda P., (2001), "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent", *Water research*. 35(2), pp. 387-396.
131. Sahu R. C., Patel R.Ray B. C., (2011), "Adsorption of Zn (II) on activated red mud: Neutralized by CO₂", *Desalination*. 266(1-3), pp. 93-97.
132. Samal S., Ray A. K.Bandopadhyay A., (2013), "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India—A review", *International Journal of Mineral Processing*. 118, pp. 43-55.
133. Seguni G., Schamm-C. S., Pellegrino P.Perego M., (2011), "The energy band alignment of Si nanocrystals in SiO₂", *Applied Physics Letters*. 99(8).
134. Sekou T., Sine D., Lanciné T. D.Bakaridjan C. (2017), Synthesis and characterization of a red mud and rice husk based geopolymer for engineering applications, *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, tr. 1600090.
135. Shin W.-S., Kang K.Kim Y.-K., (2014), "Adsorption characteristics of multi-metal ions by red mud, zeolite, limestone, and oyster shell", *Environmental Engineering Research*. 19(1), pp. 15-22.
136. Siddique M., Farooq R.Price G., (2014), "Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19", *Ultrasonics sonochemistry*. 21(3), pp. 1206-1212.
137. Sivaranjini B., Mangaiyarkarasi R., Ganesh V.Umadevi S., (2018), "Vertical alignment of liquid crystals over a functionalized flexible substrate", *Scientific Reports*. 8(1), pp. 8891.
138. Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-I. P.Di Somma I., (2015), "Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach", *Applied Catalysis B: Environmental*. 170, pp. 90-123.
139. Sridevi G., Rao AS.Prasad SSV. (2010), Leaching studies of lime-stabilized fly ash mixes, *Indian geotechnical conference*, tr. 437-440.
140. Su Y. J., Shi Y. Q., Jiang M. Y.Chen S. J., (2022), "One-step synthesis of nitrogen-doped porous biochar based on N-doping co-activation method and its

- application in water pollutants control", *International Journal of Molecular Sciences*. 23(23), pp. 14618.
141. Suksomboon M., Kongsawatvoragul K., Duangdangchote S.Sawangphruk M., (2021), "Reducing the energy band gap of cobalt hydroxide nanosheets with silver atoms and enhancing their electrical conductivity with silver nanoparticles", *ACS omega*. 6(32), pp. 20804-20811.
142. Alifdalino SulaimanFilipa Vinagre Marques Silva (2023), "Principles of sonication and its equipment in the food industry", *Non-thermal Food Processing Operations*, Elsevier, tr. 435-464.
143. Sun C. W., Chen J. N., Tian K., Peng D. P., Liao X.Wu X. Y., (2019), "Geochemical characteristics and toxic elements in alumina refining wastes and leachates from management facilities", *International journal of environmental research public health*. 16(7), pp. 1297.
144. Tahir M., Tasleem S.B. Tahi, (2020), "Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven photocatalytic hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(32), pp. 15985-16038.
145. Tan L.Li C. L. (2023), Degradation of azo dye by Sono-Fenton method based on Fe-based amorphous alloy ribbons, *E3S Web of Conferences*, EDP Sciences, tr. 04020.
146. Tao L., Wu H., Wang J., Li B., Wang X.-q.Ning P., (2019), "Removal of SO₂ from flue gas using Bayer red mud: Influence factors and mechanism", *Journal of Central South University*. 26(2), pp. 467-478.
147. H. TarekK. Klaus, (2014), "Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography–tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap", *Chemosphere*. 115, pp. 40-46.
148. Mays TJ (2007), "A new classification of pore sizes", *Studies in surface science and catalysis*, Elsevier, tr. 57-62.

149. Toor A. P., Verma A., Bajpai PKSingh V., (2006), "Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor", *Dyes pigments*. 68(1), pp. 53-60.
150. Tran T. V. H.Lee B.-K., (2017), "Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method", *Journal of hazardous materials*. 324, pp. 329-339.
151. Vaishnave P., Kumar A., Ameta R., Punjabi PB.Ameta S. C., (2014), "Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents", *Arabian Journal of Chemistry*. 7(6), pp. 981-985.
152. Vasquez-M. R., Prato-G. D.Vedrenne M. (2018), "Ferrioxalate-mediated processes", *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, tr. 89-113.
153. Velu D., Velayutham S., Kuppusamy A., Sakkarapalayam K., Senthil M.Rangasamy T., (2021), "Ultrasensitive simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen on a graphitized porous carbon-modified electrode", *New Journal of Chemistry*. 45(4), pp. 1863-1875.
154. Verma A., Kaur H. A.Dixit D., (2015), "Sequential photo-Fenton and sono-photo-Fenton degradation studies of Reactive Black 5 (RB5)", *Desalination Water Treatment*. 56(3), pp. 677-683.
155. Vijayalakshmi K., Chandulal A., Alhazmi H., Aljohani AF.Khan I., (2024), "Effect of chemical reaction and activation energy on Riga plate embedded in a permeable medium over a Maxwell fluid flow", *Case Studies in Thermal Engineering*. 59, pp. 104457.
156. Vind J., Malfliet A., Bonomi C., Paiste P., Sajó I. E., Blanpain B., Tkaczyk A. H., Vassiliadou V.Panias D., (2018), "Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue", *Minerals Engineering*. 123, pp. 35-48.
157. Wang L., Hu G. Y., Lyu F., Yue T., Tang H. H., Han H. S., Yang Y., R. Q. LiuSun W., (2019), "Application of red mud in wastewater treatment", *Minerals*. 9(5), pp. 281.

158. Wang Y., Gong S. Y., Li Ya., Li Z.Fu J., (2020), "Adsorptive removal of tetracycline by sustainable ceramsite substrate from bentonite/red mud/pine sawdust", *Scientific Reports*. 10(1), pp. 2960.
159. Waterman K. C.Adami R. C., (2005), "Accelerated aging: prediction of chemical stability of pharmaceuticals", *International Journal of Pharmaceutics*. 293(1-2), pp. 101-125.
160. Wongcharee S., Aravinthan V.Erdei L., (2019), "Mesoporous activated carbon-zeolite composite prepared from waste macadamia nut shell and synthetic faujasite", *Chinese journal of chemical engineering*. 27(1), pp. 226-236.
161. Xiaotian Z., Li L. J., Yueqin Q.Wanshuang L., (2022), "Adsorption of phosphate by cancrinite in red mud: a first-principles study", *Materials Research Express*. 9(4), pp. 045503.
162. Z. Yaqian, L. Xiaomao, L. Xiang, Jinjie Z., C. Yanzhong, S. Ming, S. ZhihongS. Hanwen, (2016), "Rapid screening and quantification of multi-class multi-residue veterinary drugs in royal jelly by ultra performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry", *Food Control*. 60, pp. 667-676.
163. YarAhmadi G.Keramati N., (2023), "Reduced electron/hole recombination in Z-scheme nanostructure of zeolitic imidazolate framework-11/graphitic carbon nitride as photocatalyst under visible light", *Scientific Reports*. 13(1), pp. 22547.
164. Yosofi Y.Mousavi S. A., (2020), "Sono-photo-Fenton degradation of Reactive Black 5 from aqueous solutions: performance and kinetics", *Desalination and Water Treatment*. 174, pp. 354-60.
165. Youssef M. A., Sami N. M.Hassan H. S., (2022), "Extraction and separation feasibility of cerium (III) and lanthanum (III) from aqueous solution using modified graphite adsorbent", *Environmental Science Pollution Research*. 29(52), pp. 79649-79666.

166. Yue Y., Wu Q., Zheng C. F., Sun Y. J. Shah K. J . (2024), "Study on the Degradation Effect of Tetracycline Using a Co-Catalyst Loaded on Red Mud", *Catalysts*. 14(2), pp. 133.
167. Zakira U., Zheng K., Xie N. Birgisson B., (2023), "Development of high-strength geopolymers from red mud and blast furnace slag", *Journal of Cleaner Production*. 383, pp. 135439.
168. Zazo J. A., Pliego G., Blasco S., Casas J. A. Rodriguez J. J., (2011), "Intensification of the Fenton process by increasing the temperature", *Industrial Engineering Chemistry Research*. 50(2), pp. 866-870.
169. Zhang W. D., Qi J. W., Bai P. Y., Wang H. F. Xu L., (2019), "High-level nitrogen-doped, micro/mesoporous carbon as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: optimizing the reaction surface area by a solvent-free mechanochemical method", *New Journal of Chemistry*. 43(27), pp. 10878-10886.
170. Zhang Y. Q., Liu X. M., Li X., Zhang J. J., Cao Y. Z., Su M., Shi ZZ. H. Sun H. W., (2016), "Rapid screening and quantification of multi-class multi-residue veterinary drugs in royal jelly by ultra performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry", *Food Control*. Vol. 60, pp. 667-676.
171. Zhao Y., Niu Y. C., Hu X., Xi B. D., Peng X., Liu W. F., Guan W. X. Wang L., (2016), "Removal of ammonium ions from aqueous solutions using zeolite synthesized from red mud", *Desalination Water Treatment*. 57(10), pp. 4720-4731.
172. Zhong X., Royer S., Zhang H., Huang Q. Q., Xiang L. J., Valange S. Barrault J., (2011), "Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of CI Acid Orange 7 using sono-photo-Fenton process", *Separation and Purification Technology*. 80(1), pp. 163-171.

173. Zoh K.-D.Stenstrom M. K., (2002), "Fenton oxidation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) and octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX)", *Water Research*. 36(5), pp. 1331-1341.
174. Atakisi E.Merhan O. (2017), "Nitric oxide synthase and nitric oxide involvement in different toxicities", *Nitric Oxide Synthase-Simple Enzyme-Complex Roles*, IntechOpen.
175. Aydin S., Aydin M. E., Ulvi A.Kilic H., (2019), ""Antibiotics in hospital effluents: occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment".", *Environmental Science and Pollution Research*. 26, pp. 544-558.
176. Yıldız B., Yücel A.Hanay Ö., (2022), ""In-situ generation of H₂O₂ in heterogeneous Fenton-like process with Fe/Ni bimetallic particle for Metronidazole degradation"", *Separation Science and Technology*. Vol. 57(16), pp. 2675-2689.
177. C. Bhagat, M. Kumar, V. K. TyagiP.K. Mohapatra, (2020), "Proclivities for prevalence and treatment of antibiotics in the ambient water: a review", *NPJ Clean Water*. No.3((1)), pp. pp. 42.
178. Sun R. C., Fang J.M.Tomkinson J., (2000), ""Delignification of rye straw using hydrogen peroxide"", *Indonesian Mining Journal*. 12(2), pp. 71-83.
179. Coulibaly B., Pastor-López E. J., Diawara A., Savane F. B., Escolà-Casas M., Matamoros V.Ba S., (2025), ""Occurrence of antibiotics in hospital wastewater effluents discharged into the Niger River in Bamako, Mali. Risk assessment and solutions".", *Environmental Pollution*. 371, pp. 125912.
180. Deguenon E., Dougnon V., Houssou V. M. C., Gbotche E., Ahoyo R. A., Fabiyi K., Agbankpe J., Mousse W., Lougbegnon C.Klotoe J. R., (2022), ""Hospital effluents as sources of antibiotics residues, resistant bacteria and heavy metals in Benin" ", *SN Applied Sciences*. 4(8), pp. 206.
181. A. Doble (2007), Ciprofloxacin, "*xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*". and|, Publisher|, Place Published|, pp. Pages|.

182. Atmaca E., (2009), ""Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method"", *Journal of hazardous materials*. 163(1), pp. 109-114.
183. Saxena P. Gauba P., (2023), ""Ciprofloxacin properties, impacts, and remediation"", *CABI Reviews*(2023), pp. 1-8.
184. Nguyen V. H., Pham S. T., Vu N. T., Nguyen V.H.La D.D., (2024), ""Effective treatment of 2, 4, 6-trinitrotoluene from aqueous media using a sono-photo-Fenton-like process with a zero-valent iron nanoparticle (nZVI) catalyst"", *RSC advances*. 14(33), pp. 23720-23729.
185. Hang L., Bofang S., Haowen Z., Xiaojie F.Honghui Y., (2023), "Preparation and application of red mud-based heterogeneous Fenton catalyst", *Applied Catalysis A: General*. 656, pp. pp. 119142.
190. Junchi G., Linye Z., Yuhang J., Ruihua X., Guangxiang D., Guangtao W.Baiying L., (2025), "Novel red mud-based FeS₂ composite used as an effective heterogeneous catalyst for the degradation of levofloxacin: Preparation, application and degradation mechanism", *Materials Research Bulletin*. No. 182, pp. pp. 113143.
191. Jaiswal S. Kumar M., Sodhi K. K.,Shree P., Singh D. K., Agrawal P. K., Shukla P., (2019), ""Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance"", *Environment international*. 124, pp. 448-461.
192. Kun L., Shahzad A., Liheng X., Tao D., Feng L.Ming Z., (2023), "Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid orange 7 activated by red mud biochar under visible light irradiation", *Environmental Pollution*. 327, pp. pp. 121454.
194. Liu S., Wang J., Liu Y., Yang B., Hong M., Yu S.Qiu G., (2024), "Degradation of norfloxacin by red mud-based Prussian blue activating H₂O₂: a strategy for treating waste with waste", *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 269, pp. 115794.
195. Dükkançı M., (2018), ""Sono-photo-Fenton oxidation of bisphenol-A over a LaFeO₃ perovskite catalyst"", *Ultrasonics sonochemistry*. 40, pp. 110-116.

196. Siddique M. Nawaz S., Khan R., Riaz, N., Waheed U., Shahzadi I., Ali A., (2022), ""Ultrasound-assisted hydrogen peroxide and iron sulfate mediated Fenton process as an efficient advanced oxidation process for the removal of congo red dye"", *Polish Journal of Environmental Studies*. 31(3), pp. 2749-2761.
197. Ngigi A. N., Magu M. M. Muendo B. M., (2020), ""Occurrence of antibiotics residues in hospital wastewater, wastewater treatment plant, and in surface water in Nairobi County, Kenya"", *Environmental monitoring and assessment*. 192(1), pp. 18.
198. N. Oturan, Oturan, M. A. (2018), ""Electro-fenton process: Background, new developments, and applications"", *Electrochemical water and wastewater treatment, Elsevier*, tr. 193-221.
199. Mahyati A. R. P., Abdul R., Muhammad N. Paulina T, (2013), ""Biodegradation of lignin from corn cob by using a mixture of Phanerochaete chrysosporium, Lentinus edodes and Pleurotus ostreatus"", *Int. J. Sci. Technol. Res.* 2(11), pp. 79-82.
200. P. T.T. Nguyen, H.T. Nguyen, U. N. P. Tran M.H. Bui, (2021), "Removal of antibiotics from real hospital wastewater by cold plasma technique", *Journal of Chemistry*. No.2021((1)), pp. pp. 9981738.
201. Rana A., Pandey R. K. Ramakrishnan B. (2019), "Enzymology of the nitrogen cycle and bioremediation of toxic nitrogenous compounds", *Smart Bioremediation Technologies*, Elsevier, tr. pp. 45-61.
202. Dionysiou D. D. Thomas N., Pillai, S. C., (2021), ""Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances"", *Journal of Hazardous Materials*. 404, pp. 124082.
203. Wang N., Li L., Wang K., Huang X., Han Y., Ma X., Wang M., Lv X. Bai X., (2023), "Study and application status of ultrasound in organic wastewater treatment", *Sustainability*. No. 15((21)), pp. pp. 15524.

204. You J. H. Wang Z. W., Li J.J., Xu J. S., Li X. H., Zhang H. Z., (2023), "Review on cobalt ferrite as photo-Fenton catalysts for degradation of organic wastewater", *Catalysis Science & Technology*. 13(2), pp. 274-296.
205. Wen H., Cheng D., Chen Y., Yue W.Zhang S., (2024), "Review on ultrasonic technology enhanced biological treatment of wastewater", *Science of The Total Environment*. No. 925, pp. pp. 171260.
206. Liu Y., Zhao Y.Wang J. L, (2021), "Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects", *Journal of Hazardous Materials*. 404, pp. 124191.
207. Sukhatskiy Y., Shepida M, Lysak D., Znak Z.Gogate P. R., (2024), "Modified sono-Fenton process for oxidative degradation of chloramphenicol", *Environmental Science and Pollution Research*. 31(42), pp. 54559-54573.
208. Yang R.H., Wang Z. X., Guo J.J., Qi J. M., Liu S., Zhu H. X., Li B.Liu Z. W., (2024), "Catalytic degradation of antibiotic sludge to produce formic acid by acidified red mud", *Environmental research*. 245, pp. 117970.
209. Pan Y. Yao Y. Y., Yu Y., Yu Z., Lai L., Liu F. Z., Wei L., Chen Y., (2022), "Bifunctional catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: a review", *Environmental Chemistry Letters*. 20(6), pp. 3837-3859.
210. Zhang Q. Zhang X., Yang T., Li, Y. F., Li J., Yu T., Qu C. (2021), "Research progress of heterogeneous Fenton catalyst for organic wastewater treatment", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, tr. 042025.
211. Zhang Y. W., Guo J. Y., Li B., Wang Z. W.Xu Z. Z., (2023), "Red mud-based heterogeneous catalyst for hydrothermal resource-based degradation of norfloxacin in pharmaceutical wastewater by hydrogen peroxide", *Journal of Water Process Engineering*. 56, pp. 104257.

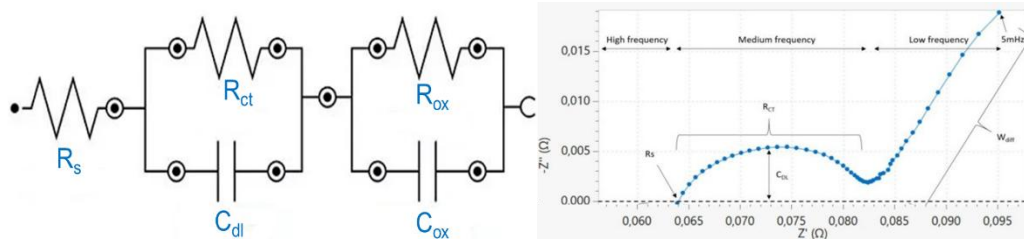
PHỤ LỤC

PL1. Điều kiện xử lý CIP sử dụng SF và SPF kết hợp với xúc tác

Các thông số	Fenton – siêu âm	Quang – Fenton – siêu âm
pH đầu	<p>pH = 3, 5, 7, 9 and 11</p> <p>$C_0 = 20 \text{ mg/L}$</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90, 120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 1,0 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p>	<p>pH = 3, 5, 7, 9 and 11</p> <p>$C_0 = 20 \text{ mg/L}$</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90, 120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 1,0 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p> <p>Công suất đèn: 8 W</p>
Nồng độ CIP ban đầu	<p>pH = 3</p> <p>$C_0 = 10, 20, 40, 60, 80, \text{ và } 100 \text{ mg/L}$</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90, 120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 1,0 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p>	<p>pH = 3</p> <p>$C_0 = 10, 20, 40, 60, 80, \text{ and } 100 \text{ mg/L}$</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90, 120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 1,0 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p> <p>Công suất đèn: 8 W</p>
Thời gian xử lý	<p>pH = 3</p> <p>$C_0 = 20 \text{ mg/L}$</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90,</p>	<p>pH = 3</p> <p>$C_0 = 20 \text{ mg/L}$</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90,</p>

	<p>120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 1,0 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p>	<p>120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 1,0 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p> <p>Công suất đèn: 8 W</p>
<p>Liều lượng vật liệu</p>	<p>pH = 3</p> <p>$C_0 = 20$ mg/L</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90, 120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 và 1.2 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p>	<p>pH = 3</p> <p>$C_0 = 20$ mg/L</p> <p>Thời gian xử lý: 30, 60, 90, 120, 150, và 180 phút</p> <p>Liều lượng xúc tác: 0.5, 1.0 and 1.5 g/L</p> <p>Thể tích dung dịch CIP: 150 mL</p> <p>Tần số siêu âm: 40 kHz</p> <p>Công suất: 600 W</p> <p>Nhiệt độ: 40 °C</p> <p>Công suất đèn: 8 W</p>

PL2. Mô tả thí nghiệm đo phổ tổng trở EIS



Phổ tổng trở EIS được ghi lại bằng máy điện hóa ba điện cực Autolab PGS 302 N.

Điều kiện của phép đo:

- Điện áp đặt vào: 0.6 V
- Dòng cực đại: 1mA
- Tần số: từ 104: 0.1 Hz
- Dung môi: $K_3Fe[CN]_6$ 0.05M, $K_4Fe[CN]_6$ 0.05M và KCl 0.1M

PL3-1. Khảo sát xử lý nước thải thực bằng SF với vật liệu RMR/RMG

Cân 20g vật liệu RMR hoặc RMG cho vào bể siêu âm có chứa 20 L nước thải bệnh viện (lấy tại cửa xả thải ra hệ thống nước thải thành phố vào ngày 10/03/2023 tại bệnh viện đa khoa Trung ương Thái Nguyên). Sau đó, hỗn hợp vật liệu + nước thải được siêu âm trong 180 phút với tần số 40 kHz, công suất 600 W, nhiệt độ duy trì ở 40 °C. Nước thải sau xử lý được lấy đem li tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trong 10 phút để loại bỏ vật liệu trước khi đem đo các chỉ số pH, TOC, COD, BOD₅, TSS, độ đục, amoni, nitrate, phosphate, tổng coliform. Mẫu nước thải trước khi xử lý cũng được đo các chỉ số này để đánh giá hiệu quả của quá trình xử lý.

PL3-2. *Khảo sát khả năng xử lý nước thải thực bằng SPF với vật liệu RMR/RMG*

Cân 20g vật liệu RMR hoặc RMG cho vào bể siêu âm có chứa 20 L nước thải bệnh viện. Sau đó, hỗn hợp vật liệu + nước thải được siêu âm trong 180 phút với tần số 40 kHz, công suất 600 W, nhiệt độ duy trì ở 40 °C đồng thời chiếu xạ bằng ánh sáng tia tử ngoại. Nước thải sau xử lý được lấy đem li tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trong 10 phút để loại bỏ vật liệu trước khi đem đo các chỉ số pH, TOC, COD, BOD₅, TSS, độ đục, amoni, nitrate, phosphate, tổng coliform bằng máy HACH D6000. Các chỉ số của nước thải trước xử lý cũng được đo để đánh giá hiệu quả xử lý nước thải thực của vật liệu RMR.

PL4. Phương pháp xác định TOC, COD

a. Phương pháp xác định TOC

TOC, tổng carbon liên kết hữu cơ tồn tại trong nước, kể cả dạng tan và không tan, gồm cả cyanate, carbon nguyên tố và thiocyanate, là một trong các thông số thể hiện tính chất của đất, nước. TOC được xác định bằng cách sử dụng bộ thuốc thử tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC), Mid-range, theo phương pháp 10129. Các bước được

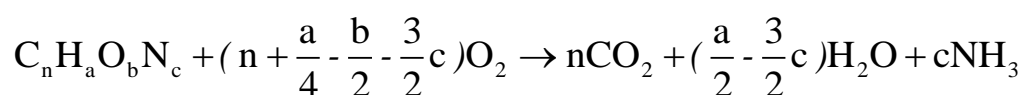
tiến hành như sau: (1) Lấy 10 mL mẫu cho vào bình tam giác; (2) Cài đặt bếp nung DRB200 và chọn chương trình TOC trên máy; (3) Cho 0.4 mL dung dịch đệm vào bình tam giác để chỉnh về pH 2,0; (4) Trộn đều mẫu bằng máy khuấy từ trong khoảng 10 phút; (5) Chuẩn bị 01 ống thủy tinh ghi là mẫu trắng và 01 ống ghi là mẫu thử, sau đó thêm vào mỗi ống 01 gói TOC persulfate powder pillow; (6) Cho vào ống đựng mẫu trắng 1,0 mL nước không có chất hữu cơ và 1,0 mL mẫu vào ống mẫu thử; (7) Sử dụng nước khử ion để rửa hai ống ampule Mid/High range indicator màu canh, sau đó lau sạch bên ngoài bằng khăn giấy trước khi đặt ống ampule vào ống mẫu trắng và ống mẫu thử; (8) Bỏ ống ampule tại vị trí vạch ngang đầu ống để cho ống rót vào trong ống thủy tinh và giữ yên; (9) Đậy nắp ống thủy tinh và đặt vào bếp nung ở 105 °C trong 2 giờ; (10) Làm nguội ống trong 1 giờ và đảm bảo các ống luôn được đặt thẳng đứng, chất lỏng trong ống đựng mẫu trắng phải có màu xanh dương đậm; (11) Khởi động chương trình 425 Organic Carbon MR trên máy Hach D6000; (12) Lau sạch mẫu và đặt vào buồng đo, nhấn zero, sau đó bỏ mẫu trắng ra và tiếp tục cho mẫu thử vào, nhấn read thu được giá trị của TOC.

Trong luận án này, tổng carbon hữu cơ được đo trên máy Hach D6000 tại phòng thí nghiệm hóa lý, Trường Đại học y dược, Đại học Thái Nguyên.

b. Phương pháp xác định COD

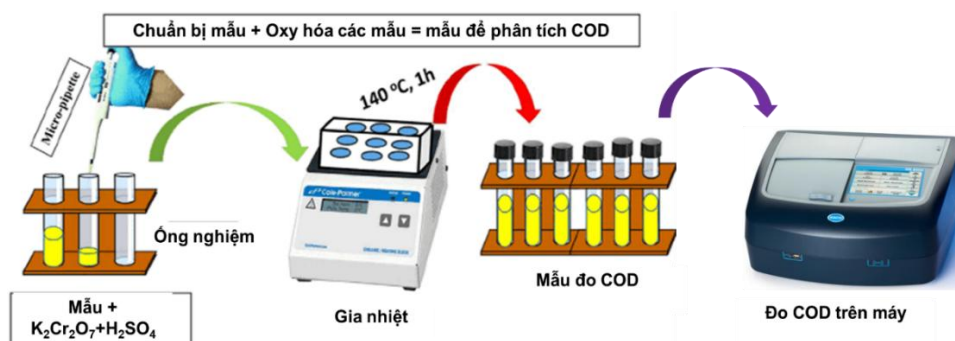
Nhu cầu oxy hóa học (COD) là lượng oxy cần thiết để oxy hoá các hợp chất hoá học trong nước bao gồm cả vô cơ và hữu cơ. Như vậy, COD là lượng oxy cần để oxy hoá toàn bộ các chất hoá học trong nước. COD được biểu diễn theo đơn vị đo là miligam trên lít (mg/L), chỉ ra khối lượng oxy cần tiêu hao trên một lít dung dịch.

Nền tảng cho thử nghiệm COD là gần như mọi hợp chất hữu cơ đều có thể bị oxy hóa đầy đủ để tạo ra dioxide cacbon bằng các chất oxy hóa mạnh (pemanganate, dichromate, gốc hydroxyl) trong các điều kiện axit. Khối lượng oxy cần thiết để oxy hóa một hợp chất hữu cơ thành dioxide carbon, amonia và nước được thể hiện dưới dạng tổng quát là:



Công thức này không bao gồm nhu cầu oxy gây ra từ quá trình oxy hóa amonia thành nitrat.

COD được xác định theo sơ đồ (hình PL3) sau:



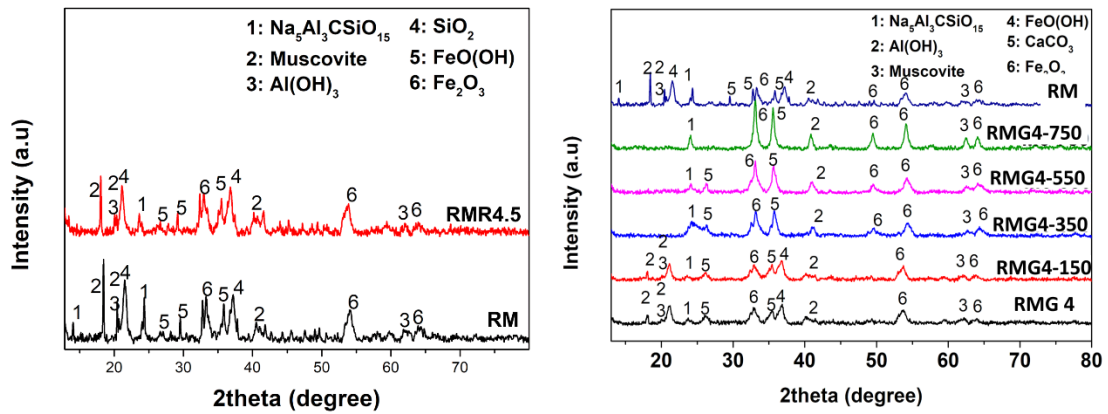
Hình PL3. Sơ đồ quá trình đo COD trên máy

Trong luận án này, nhu cầu oxy hóa học được đo trên máy Hach D6000 tại phòng thí nghiệm hóa lý, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên.

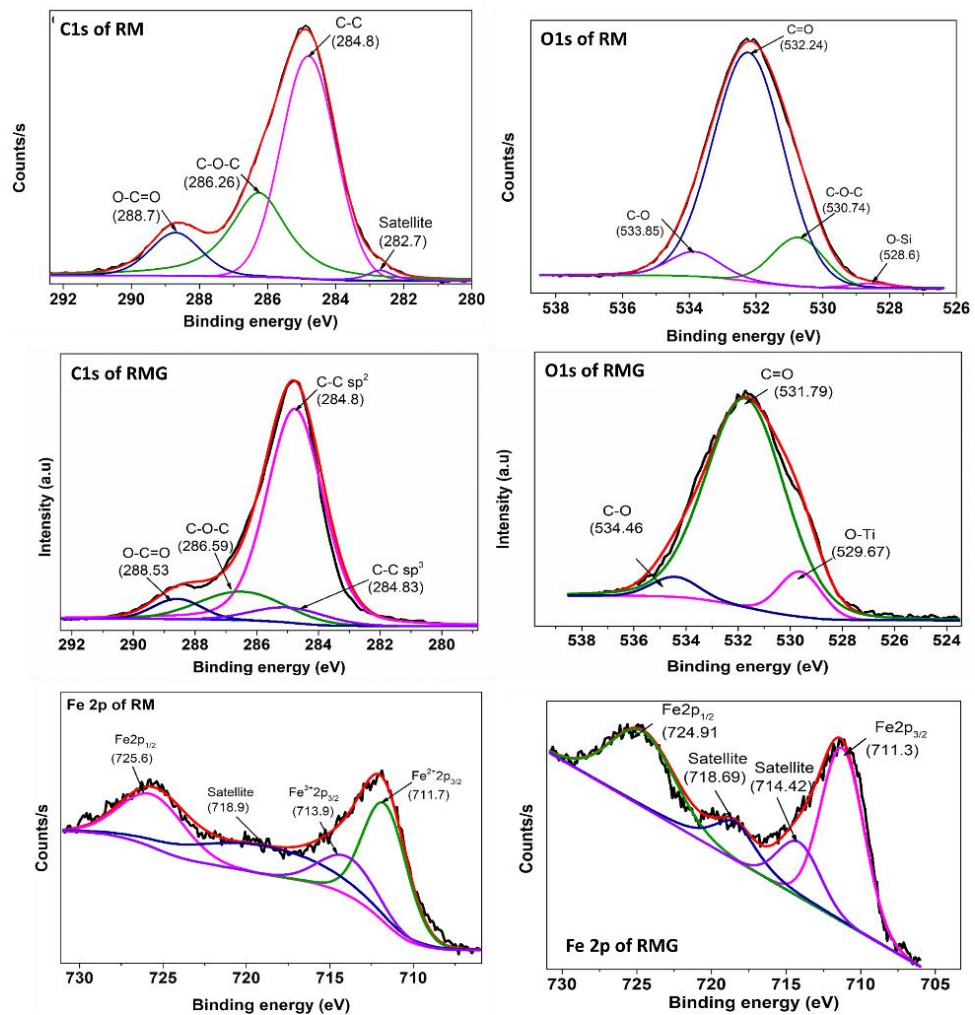
c. Các thông số khác của mẫu nước thải

Các thông số khác của mẫu nước thải như pH được đo trên máy Hana HI 122-02 trong khi độ đục đo bằng máy TL2300, tổng chất rắn hòa tan của mẫu nước đo trên máy đo đa chỉ tiêu HQ40d. Các chỉ tiêu NO₃⁻-N, NH₃-N được ...Hàm lượng kim loại As, Pd, Cd đi trên máy quan phổ hấp thụ nguyên tử PerkinElmer PinAAcle 900T, nồng độ kháng sinh CIP được đo trên máy quang phổ tử ngoại khả kiến Hitachi UH5300 tại phòng thí nghiệm hóa lý, Trường Đại học Y-Dược, Đại học Thái Nguyên.

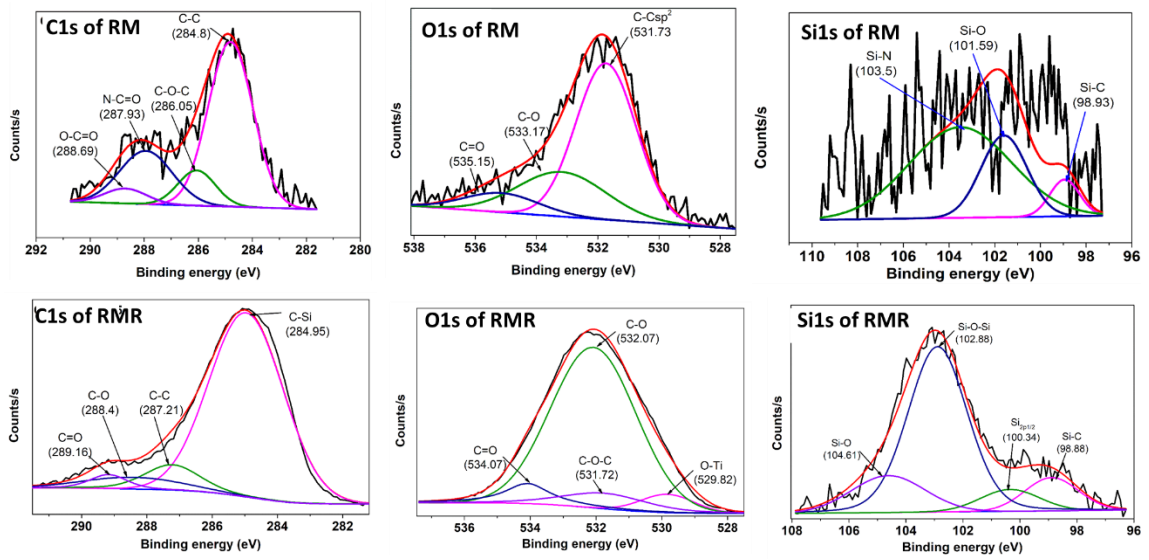
PL5. Phổ XRD của vật liệu RMR và RMG với các tỉ lệ bùn đỏ/than trâu và bùn đỏ/graphene khác nhau.



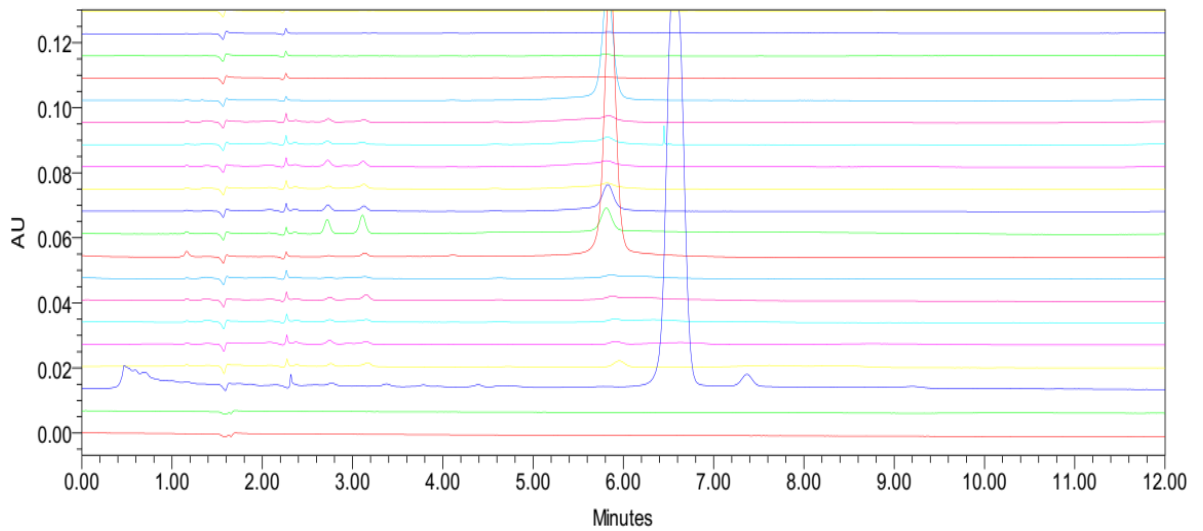
PL6. Phổ XPS của RM, RMR



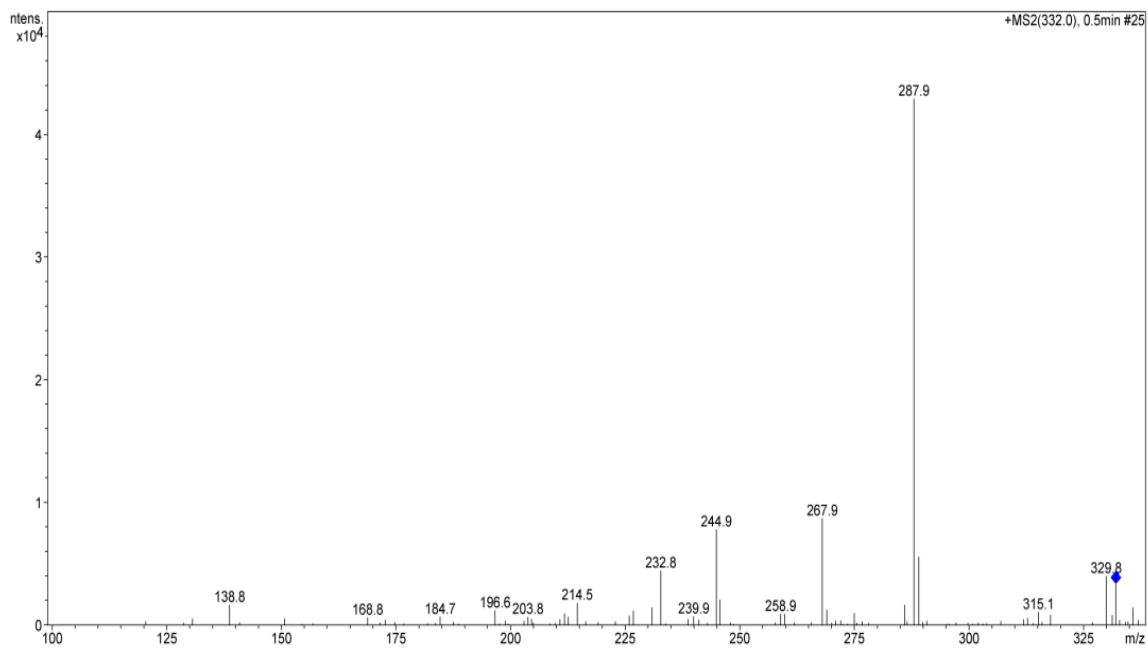
PL67. Phổ XPS của RM và RMG



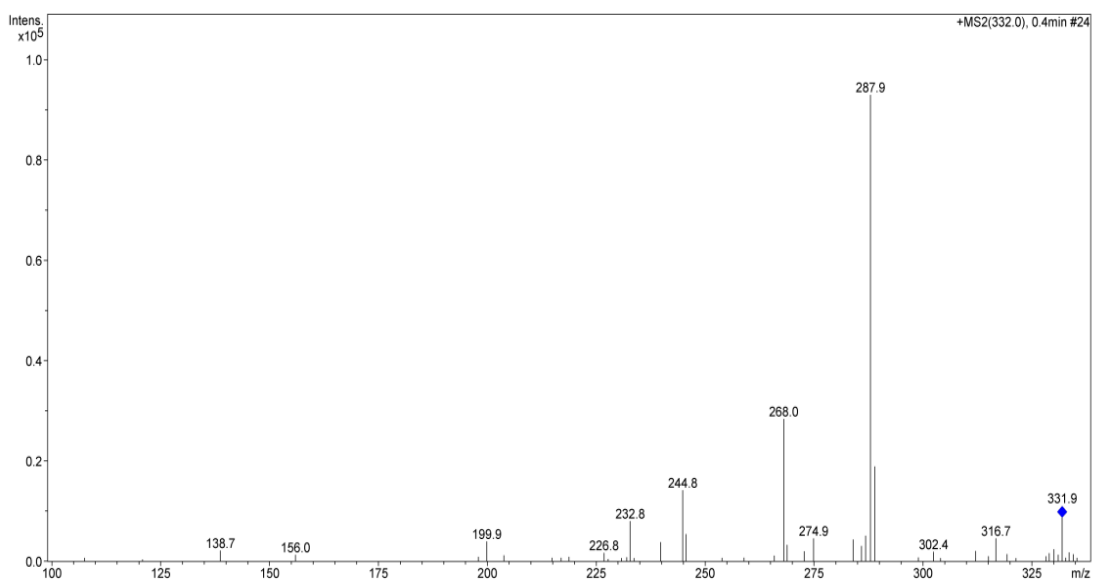
PL8: Phổ HPLC của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + vật liệu RMR



PL9: Phổ LC/MS của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMG



PL10: Phổ LC/MS của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR



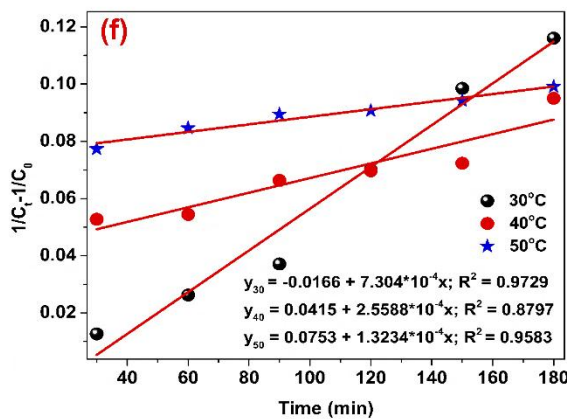
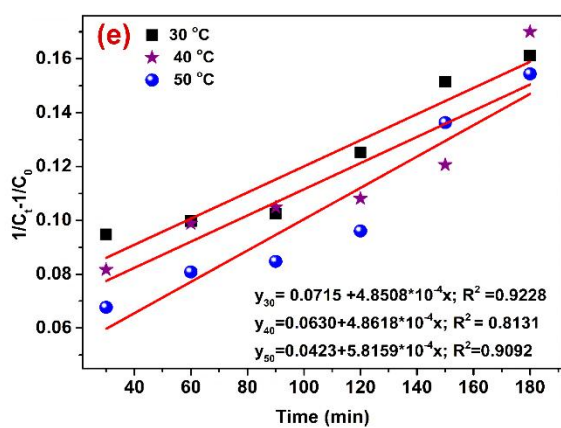
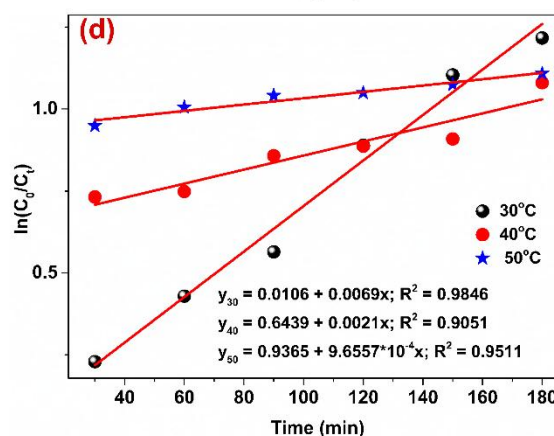
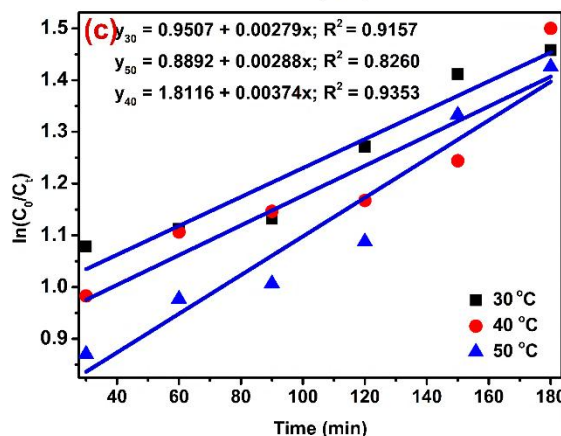
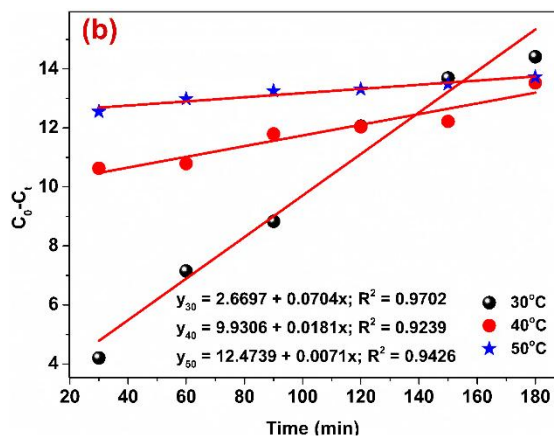
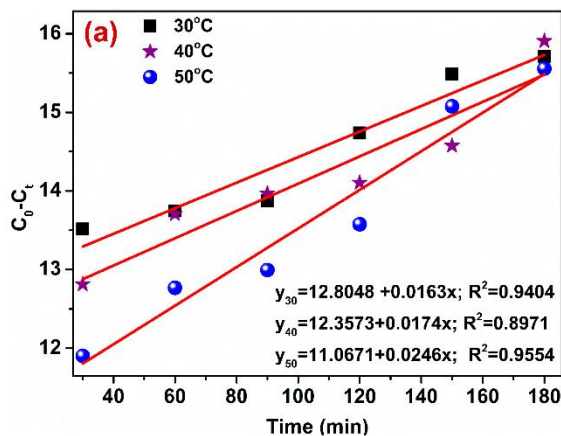
PL11: Các thông số của phổ XPS

O1s				Fe2p			
Peak	Area	Total area	%	Peak	Area	Total area	%
529.829	5000	120180.8	4.16	709.11	960.6301	35387.55	2.71
530.92	25353		21.10	711.7102	18527.17		52.36
532.079	70706.84		58.83	715.2201	3087.399		8.72
534.079	7000		5.82	717.74	954.6873		2.70
531.7299	12121		10.09	720.81	3398.094		9.60
				723.62	664.9487		1.88
				725.44	6930.756		19.59
				728.3	863.8616		2.44

PL12: Đồ thị Arrhenius

	SF	RMR	RMG
T	1/T	lnk	lnk1
303	0.0033	-5.87814	-4.97623
313	0.00319	-5.7446	-6.16582
323	0.0031	-5.57275	-6.93821
	SPF	RMR	RMG
T	1/T	lnk1	lnk1
303	0.0033	-5.40368	-5.7138
313	0.00319	-4.49184	-5.7477
323	0.0031	-4.39816	-5.7764

PL13. Mô hình động học bậc 0, bậc 1 và bậc 2 của quá trình phân hủy CIP bằng SF +RMR (a,c,e) và RMG (b,d,f)



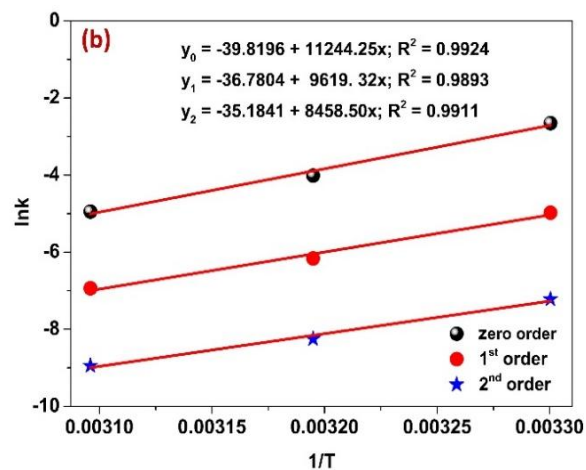
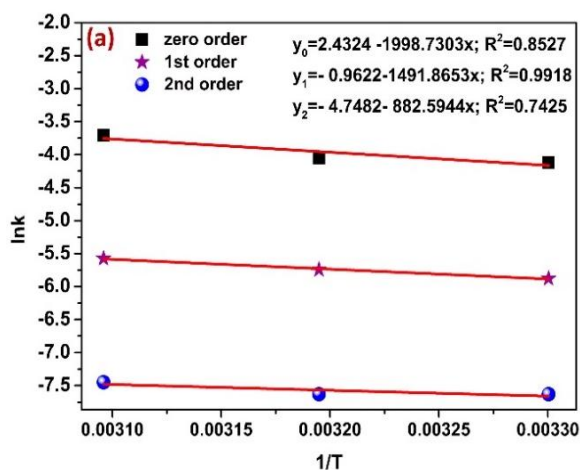
PL14. Các thông số tính toán từ các mô hình động học bậc 0, bậc 1 và bậc 2 của quá trình phân hủy CIP bằng SF +RMR hoặc RMG

Mô hình	Nhiệt độ	Phương trình	Các thông số		
SF +RMR					
Bậc 0			R^2	k_0	
	303	$y_{30}=12,8048+0,0163x$	0,9404	0,0163	
	313	$y_{40}=12,3573+0,0174x$	0,8971	0,0174	
	333	$y_{50}=11,0671+0,0246x$	0,8608	0,0246	
Bậc 1			R^2	k_1	C
	303	$y_{30} = 0,00279x + 0,9507$	0,9157	0,00279	0,9507
	313	$y_{40} = 0,00288x + 0,8892$	0,8260	0,00288	0,8892
	333	$y_{50} = 0,00374x + 1,8116$	0,9554	0,00374	1,8116
Bậc 2			R^2	k_2	
	303	$y_{30} = 4,8504*10^{-4}x + 0,0715$	0,9288	$4,8504*10^{-4}$	
	313	$Y_{40} = 4,8618*10^{-4}x + 0,063$	0,8131	$4,8618*10^{-4}$	
	333	$Y_{50} = 5,8159*10^{-4}x + 0,0432$	0,9092	5,8159	
SF + RMG					
Bậc 0			R^2	k_0	
	303	$y_{30}=2,6697+0,0704x$	0,9702	0,0704	
	313	$y_{40}=9,9306+0,0181x$	0,9239	0,0181	
	333	$y_{50}=12,4739+0,0071x$	0,9426	0,0071	
Bậc 1			R^2	k_1	C
	303	$y_{30} = 0,0069x + 0,0106$	0,9846	0,0069	0,0106
	313	$y_{40}= 0,0021x + 0,6439$	0,9051	0,0021	0,6439
	333	$y_{50} = 9,6557*10^{-4}x + 0,9365$	0,9511	$9,6557*10^{-4}$	0,9365
Bậc 2			R^2	k_2	
	303	$y_{30} = 7.304*10^{-4}x - 0,0166$	0,9729	$7.304*10^{-4}$	
	313	$y_{40} = 2,5588*10^{-4}x + 0,0415$	0,8797	$2,5588*10^{-4}$	
	333	$y_{50} = 1,3234*10^{-4}x + 0,0753$	0,9583	$1,3234*10^{-4}$	

PL15. Các thông số tính toán từ đồ thị Arrhenius của quá trình phân hủy CIP bằng SF+RMR hoặc RMG

Mô hình	Phương trình	R ²	E _a (J/mol)	A
SF+RMR				
Bậc 0	$y_0 = -1998,7303x + 2,4324$	0,8578	16617,45	11,386
Bậc 1	$y_1 = -1491,8653x - 0,9622$	0,9918	12403,37	0,382
Bậc 2	$y_2 = -882,5944x + 4,4782$	0,7425	7337,89	88,08
SF+RMG				
Bậc 0	$y_0 = 11244,25x - 39,8196$	0,9924	-93439,72	$5,088 \cdot 10^{-18}$
Bậc 1	$y_1 = 9619,32x - 36,7804$	0,9893	-79975,03	$1,063 \cdot 10^{-16}$
Bậc 2	$y_2 = 8458,5x - 35,1841$	0,9911	-70323,97	$5,245 \cdot 10^{-16}$

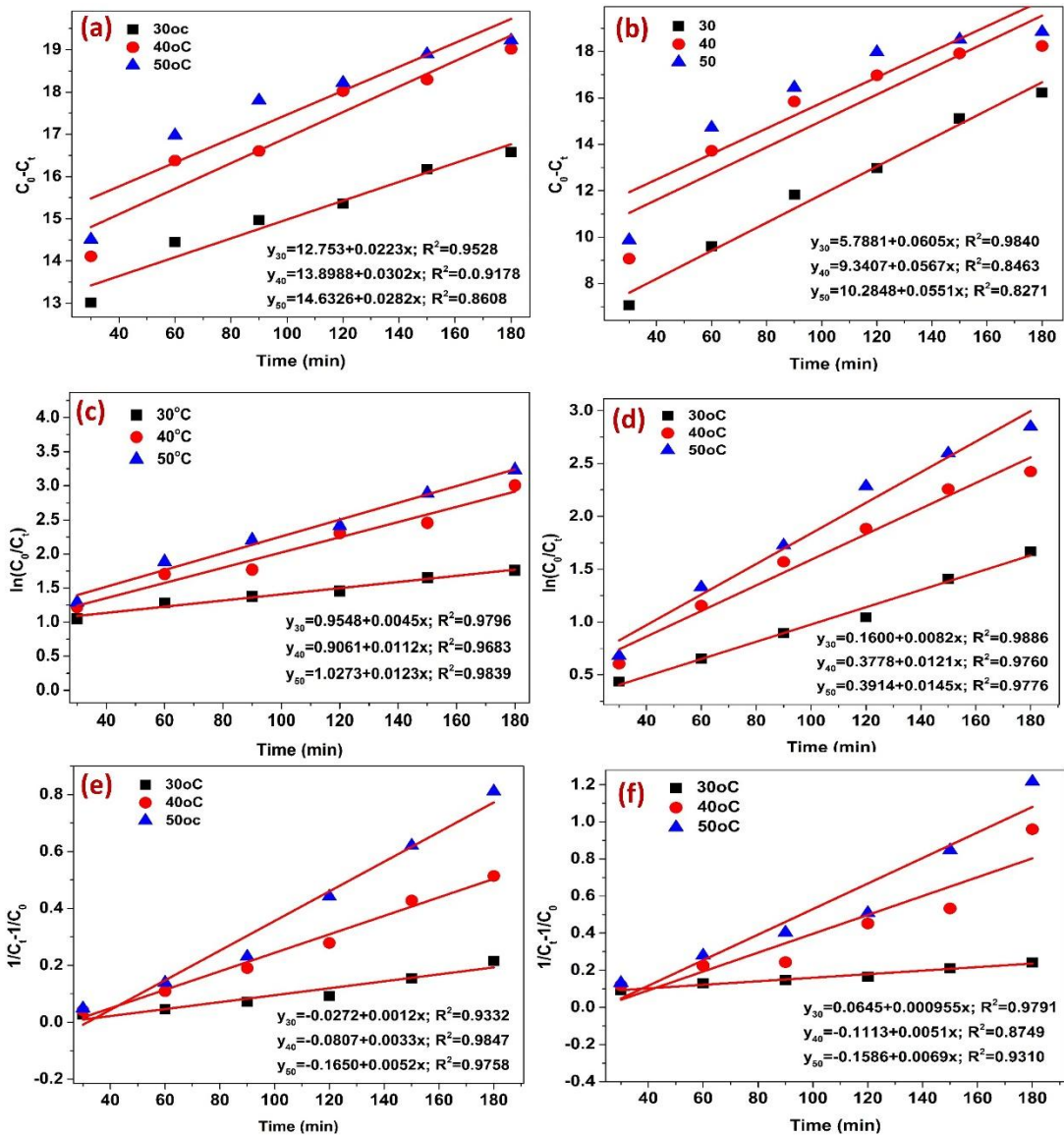
PL16. Phương trình Arrhenius đối với quá trình phân hủy CIP bằng Fenton siêu âm + RMR (a) và RMG (b)



PL17. 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.

Mô hình	Nhiệt độ (°K)	E_a (J/mol)	ΔH* (J/mol)	ΔS* (J/mol)	ΔG* (J/mol)
SF + RMR					
Bậc 1	303	11818,768	9299,626	-263,575	89092,909
	313		9216,486	-263,845	91800,018
	323		9133,346	-264,107	94439,784
SF + RMG					
Bậc 0	303	-93484,69	-96003,8	-584,422	81075,96
	313		-96087,0	-253,632	-16700,3
	323		-96170,1	-253,893	-14162,7
Bậc 1	303	-79975,03	-82494,2	-559,154	86929,46
	313		-82577,3	-253,632	-3190,62
	323		-82660,4	-253,893	-652,99
Bậc 2	303	-70323,97	-72843,1	-545,882	92559,21
	313		-72926,3	-253,632	6460,437
	323		-73009,4	-253,893	8998,067

PL18. Phương trình động học biểu kiến bậc 0, bậc 1 và bậc 2 của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR (a,c,e) và RMG (b,d,f)

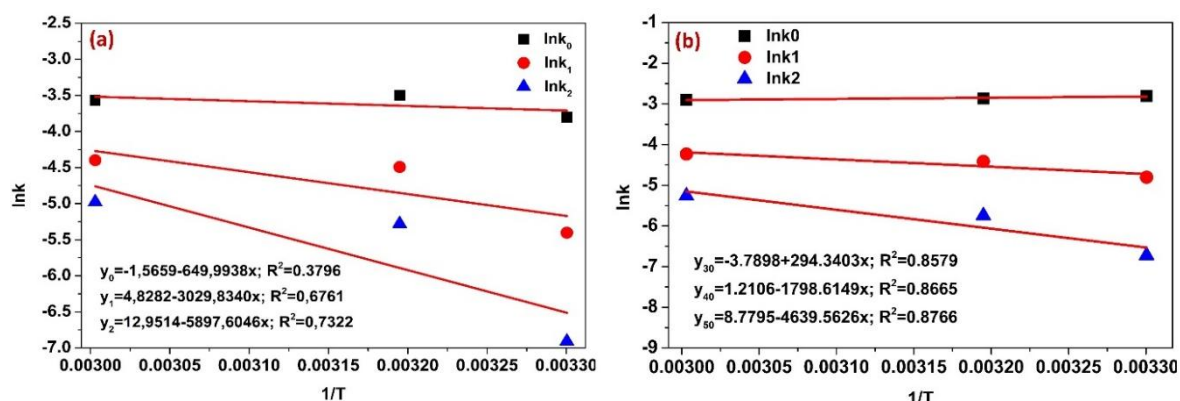


PL19. Các thông số của phương trình động học bậc 0, bậc 1 và bậc 2 của quá trình phân hủy CIP bằng SPF +RMR hoặc RMG

Mô hình	Nhiệt độ	Phương trình	Các thông số	
SPF +RMR				
Bậc 0			R^2	k_0 (phút ⁻¹)

	303	$y_{30}=12,753+0,0223x$	0,9528	0,0223	
	313	$y_{40}=13,8988+0,0302x$	0,9178	0,0302	
	333	$y_{50}=14,6326+0,0282x$	0,8608	0,0282	
Bậc 1			R^2	k_1 (phút ⁻¹)	C
	303	$y = 0,0045x + 0,9548$	0,9796	0,0045	0,9548
	313	$y = 0,0112x + 0,9061$	0,9683	0,0112	0,9061
	333	$y = 0,0123x + 1,0273$	0,9839	0,0123	1,0273
Bậc 2			R^2	k_2 (phút ⁻¹)	
	303	$y = 0,001x + 0,0645$	0,9791	0,001	
	313	$y = 0,0051x - 0,1113$	0,8749	0,0051	
	333	$y = 0,0069x - 0,1586$	0,9310	0,0069	
SPF + RMG					
Bậc 0			R^2	k_0 (phút ⁻¹)	
	303	$y_{30}=5,7881+0,0605x$	0,9840	0,0605	
	313	$y_{40}=9,3407+0,0567x$	0,8463	0,0567	
	333	$y_{50}=10,2848+0,0551x$	0,8271	0,0551	
Bậc 1			R^2	k_1 (phút ⁻¹)	C
	303	$y = 0,0082x + 0,1600$	0,9885	0,0082	0,16
	313	$y = 0,0121x + 0,3778$	0,9760	0,0121	0,3778
	333	$y = 0,0145x + 0,3914$	0,9776	0,0145	0,3914
Bậc 2			R^2	k_2 (phút ⁻¹)	
	303	$y = 0,0012x - 0,0272$	0,9332	0,0012	
	313	$y = 0,0032x - 0,0807$	0,9847	0,0032	
	333	$y = 0,0052x - 0,1649$	0,9758	0,0052	

PL20. Đồ thị Arrhenius đối với quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR (a) và RMG (b)



PL21. Các thông số tính toán từ phương trình Arrhenius của quá trình phân hủy CIP bằng SPF+RMR hoặc RMG

Mô hình	Phương trình	R^2	E_a (J/mol)	A
SPF+RMR				
Bậc 0	$y_0 = -649,99x - 1,5659$	0,3796	5404,02	0,2089
Bậc 1	$y_1 = -3029,8x + 4,8281$	0,6761	25189,76	124,97
Bậc 2	$y_2 = -5897,6x + 12,951$	0,7322	49032,65	421257,68
SPF+RMG				
Bậc 0	$y_0 = 294,34x - 3,7898$	0,8579	-2447,14	0,0226
Bậc 1	$y_1 = -1798,6x + 1,2106$	0,8665	14953,56	3,355
Bậc 2	$y_2 = -4639,6x + 8,7795$	0,8766	38573,63	6499,63

PL22. Các thông số nhiệt động lực học tính toán theo biểu thức Eyring – Polanyi của quá trình phân hủy CIP bằng SPF + RMR và RMG.

Mô hình	Nhiệt độ (°K)	E_a (J/mol)	ΔH^* (J/mol)	ΔS^* (J/mol)	ΔG^* (J/mol)
SPF+RMR					
Bậc 2	303	49032,65	46513,508	275,4802	-36957,003

	313		46430,368	275,2103	-39710,4
	323		46347,228	274,9488	-42461,2
SPF+RMG					
Bậc 1	303	14953,56	12434,418	268,4549	-68907,42
	313		12351,278	268,1849	-71590,61
	323		12268,138	267,9235	-74271,15
Bậc 2	303	38573,63	36054,488	240,7984	-36907,42
	313		35971,348	240,5284	-39314,049
	323		35888,208	240,267	-41718,02

PL23. Các thông số của mẫu nước thải trước và sau xử lý bằng SF và SPF

TT	Thông số	Trước xử lý	Sau xử lý			Hiệu suất loại bỏ (%)		
			SPF	SF	Ánh sáng UV	SPF	SF	Ánh sáng UV
RMR								
1	pH	7,65	6,5	6,2	6,3	-	-	-
2	Độ đục (NTU)	25,5	7,93	10,0	18,5	68,9	60,78	27,45
3	TDS (mg/L)	657	529	535	555	19,48	18,57	15,53
4	COD (mg/L)	313	129	131	133	58,79	58,15	57,51
5	TOC (mg/g)	385	115	173	217	70,13	55,06	43,64
6	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	5,0	3,22	3,513	4,113	35,60	29,74	17,74
7	NH ₃ -N (mg/L)	63,8	41,5	45,7	51,3	34,95	28,37	19,59
8	As (mg/L)	6,511	5,225	5,786	6,446	19,75	11,14	0,1
9	Pb (mg/L)	<stnd	<stnd	<stnd	<stnd	-	-	-
10	Cd (mg/L)	<stnd	<stnd	<stnd	<stnd	-	-	-
11	Ciprofloxacin (µg/L)	53,53	20,32	31,05	43,36	62,04	42,00	19,00
RMG								
1	pH	7,65	6,6	6,3	6,4	-	-	-

2	Độ đục (NTU)	25,5	8,02	11,1	18,5	68,55	56,47	27,45
3	TDS (mg/L)	657	533	540	555	18,87	17,81	15,53
4	COD (mg/L)	313	132	136	133	57,83	56,55	57,51
5	TOC (mg/g)	385	117	176	217	69,61	54,29	43,64
6	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	5,0	3,45	3,622	4,321	31,00	27,56	13,58
7	NH ₃ -N (mg/L)	63,8	43,8	47,7	51,3	31,35	25,24	19,59
8	As (mg/L)	6,511	5,321	5,892	6,446	18,28	9,51	1,00
9	Pb (mg/L)	<stnd	<stnd	<stnd	<stnd	-	-	-
10	Cd (mg/L)	<stnd	<stnd	<stnd	<stnd	-	-	-
11	Ciprofloxacin (µg/L)	53,53	22,52	33,09	43,36	57,93	38,18	19,00

PL24. Để phát hiện H₂O₂ sinh ra tại chỗ, các phép đo điện hóa được thực hiện trên một máy đo điện thế bằng cách sử dụng phương pháp đo điện thế tuần hoàn (CV). CV được đo bằng điện cực làm việc platinum, với khoảng quét từ -0,5 V đến 1,0 V, tốc độ quét là 0,01 mV/giây). Có thể thấy, dòng của RMR+dung dịch CIP thấp (khoảng 2,263 A), trong khi hỗn hợp chứa RMR + dung dịch CIP + 20 nM H₂O₂ có dòng cao nhất là 4,288 (A). Khi hỗn hợp RMR + dung dịch CIP được siêu âm và chiếu xạ bằng đèn UVA (RMR + dung dịch CIP + siêu âm + ánh sáng UVA), dòng sinh ra cao hơn của hỗn hợp RMR + dung dịch CIP nhưng thấp hơn của RMR + dung dịch CIP + 20 nM H₂O₂. Sự thay đổi chứng tỏ rằng H₂O₂ sinh ra trong suốt quá trình phân hủy.

