

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

Nguyễn Thị Mai

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

Chuyên ngành: Kỹ thuật Môi trường

Mã số: 9520320.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Hà nội, 2025

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

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

Phản biện: PGS.TS. Dương Công Hùng

Phản biện: PGS.TS. Lê Thanh Sơn

Phản biện: PGS.TS. Nguyễn Thị An Hằng

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án vào hồi
9 giờ 00 ngày 17 tháng 04 năm 2025
tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

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

1) Tran Quoc Toan, Tran Kim Ngan, Do Tra Huong, Phuoc-Anh Le, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Manh Khai, and Nguyen Thi Mai (2023). Green and Facile Synthesis of Porous 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 Thị Mai, Nguyen Van Huong, Vu Duc Loi, Dang Van Thanh, Nguyen Manh Khai (2022). Characterization of red mud generated from

Bayer technique for aluminum production in the Tay Nguyen highland areas,
Viet Nam. Vietnam Journal of Science and Technology 60 (5B) 257-264.

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Bùn đỏ là chất thải được tạo ra 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 ứ đọng 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 nghiên cứu của luận án

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

- Ứng dụng vật liệu chế tạo 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.

- Đề xuất cơ chế quá trình phân hủy kháng sinh CIP.

3. Nội dung của luận án

3.1. Tổng hợp vật liệu

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

3.2. Đặc trưng tính chất vật liệu

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

3.3. Nghiên cứu khả năng xúc tác của vật liệu

(1) Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy kháng sinh (CIP) trong nước bằng các chất xúc tác Fenton (bùn đỏ/than trâu và bùn đỏ/graphene) với sự hỗ trợ của siêu âm (Fenton-siêu âm) và siêu âm kết hợp với ánh sáng UV (quang-Fenton-siêu âm): pH, thời

gian, nồng độ, khối lượng vật liệu, nhiệt độ... (2) Đề xuất cơ chế phân hủy CIP trong nước bằng Fenton-siêu âm và quang-Fenton-siêu âm.

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

4.1. Ý nghĩa khoa học

(1) Tìm hiểu được cơ chế tổng hợp vật liệu xúc tác trên cơ sở bùn đỏ, than trâu, 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

4.2. Ý nghĩa thực tiễn của luận án

(1) Tạo được luận cứ khoa học cho việc biến bùn đỏ từ chất thải thành nguồn tài nguyên có ích cho đầu vào quá trình xử lý nước dùng công nghệ quang Fenton siêu âm.

(2) Mở ra hướng tận dụng các vật liệu vỏ trâu 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.

5. Những đóng góp mới của luận án

(1) Giảm sự kết tụ của bùn đỏ bằng cách tổ hợp với vật liệu than trâu 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

1.1. Nguồn gốc và tính chất của bùn đỏ

Bùn đỏ là chất thải của ngành sản xuất nhôm từ quặng Bauxite theo công nghệ Bayer nên bùn đỏ có chứa những thành phần có trong quặng Bauxite như Fe_2O_3 , Al_2O_3 ,..., một số nguyên tố vi lượng như V, Ni, Sc, Ga, các khoáng vật hematite, quartz, perovskite, goethite, cancrinite...và kiềm dư (NaOH), dung dịch aluminat natri. Do chứa NaOH dư nên bùn đỏ có độ kiềm cao ($\text{pH} \sim 10 \div 13$), gây ra ô nhiễm đất, nước mặt, nước ngầm cho khu vực xung quanh hồ chứa. Do đó cần tìm cách tận dụng và tái sử dụng bùn đỏ một cách hiệu quả.

1. 2. Các biện pháp tận dụng bùn đỏ

1.2.1. Ứng dụng trong ngành xây dựng

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

1.2.2. Ứng dụng làm bột màu

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

1.2.3. Ứng dụng làm vật liệu xử lý môi trường

Do bùn đỏ chứa hàm lượng lớn các oxit kim loại như Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 với kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng phản ứng hóa học cao nên có thể sử dụng như một chất hấp phụ

chi phí thấp để loại bỏ một số ion trong dung dịch nước và trong đất và tinh chế khí thải. Độ kiềm tương đối mạnh có thể làm giảm tính linh động của các ion kim loại nặng, thích hợp cho quá trình hấp phụ để loại bỏ chất độc và có hại các ion trong nước thải, đất, và các khí ăn mòn trong chất thải. Bên cạnh đó, một lượng nhỏ Ca^{2+} và Mg^{2+} trong bùn đỏ có thể dễ dàng kết tủa với carbonate hòa tan trong các dung dịch kiềm mạnh, do đó cung cấp các vị trí hấp phụ bổ sung cho chất độc các nguyên tố vi lượng trong dung dịch hấp phụ.

1.2.3.1. Ứng dụng làm vật liệu xử lý nước

Các chất ô nhiễm như các ion kim loại, phi kim, phenol, thuốc kháng sinh, thuốc nhuộm thường khó phân hủy, thời gian phân hủy dài nên có khả năng thâm nhập vào hệ thống nước, đất từ đó thâm nhập vào động thực vật thủy sinh cũng như các loại rau quả, ngũ cốc. Bùn đỏ được tận dụng làm vật liệu xử lý do giá thành thấp, khả năng hấp phụ mạnh cũng như khả năng xúc tác phân hủy nhiều thành phần ô nhiễm trong nước như kim loại nặng, phi kim, các chất hữu cơ. Do đó, bùn đỏ được sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp và có thể cung cấp những giải pháp đáng kể cho kiểm soát ô nhiễm môi trường.

1.2.3.2. Ứng dụng làm vật liệu xử lý khí thải

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

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

1.3.1. Kháng sinh trong nước

Tồn dư kháng sinh trong nước được đánh giá, phân tích qua các nghiên cứu khác, từ đó có cơ sở để đưa ra khoảng nồng độ CIP khảo sát trong luận án.

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

1.3.2.1. Phản ứng Fenton

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 ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$). Phản ứng Fenton đòi hỏi thiết lập các điều kiện đặc biệt để đạt được hiệu quả phân hủy chất hữu cơ tối đa.

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

Quá trình Fenton - điện hóa (EF) gồm quá trình điện hóa H_2O_2 tại chỗ tạo ra gốc hydroxyl tự do trong môi trường lỏng dưới sự xúc tác của ion sắt. EF hình thành liên tục của $\cdot\text{OH}$ mà không tích tụ thuốc thử Fenton, và sự có mặt của các ion sắt thúc đẩy quá trình tạo ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$ xảy ra nhanh hơn do đó tránh lãng phí thuốc thử.

1.3.2.3. Fenton quang hóa

Dưới sự có mặt của bức xạ có thể kích thích chuyển điện tích từ phối tử sang kim loại nên có tính chất quang hóa. Chiếu xạ bằng ánh sáng mặt trời được coi như một trong những tiến bộ lớn vì sẽ tránh được việc sử dụng đèn UV, với mức tiêu thụ năng lượng cao, giảm mạng lượng bùn thải sắt và làm gia tăng sự phân hủy H_2O_2 .

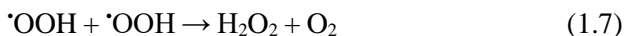
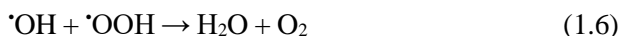
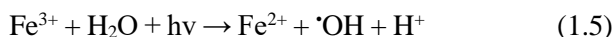
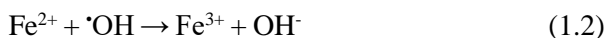
1.3.3. Phương pháp Fenton – siêu âm và quang - Fenton - siêu âm

1.3.3.1. Fenton – siêu âm

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

1.3.3.2. Quang – Fenton – siêu âm

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



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

1.3.4. 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.

CHƯƠNG 2.

ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Bùn đỏ

Bùn đỏ ướt thu từ nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai, Lâm Đồng.

2.1.2. Trấu

Trấu thu thập tại nhà máy xay xát tại Thái Nguyên.

2.1.3. Mẫu nước nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, mẫu nước nhân tạo nhiễm kháng sinh ciprofloxacin được chuẩn bị tại phòng thí nghiệm được sử dụng cho các thí nghiệm khảo sát.

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

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

2.2.1.2. Chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và graphene

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

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

2.2.3.1. Xây dựng đường chuẩn của CIP

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

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

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1 Phân tích đặc trưng tính chất của vật liệu

2.3.2. Khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu

2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của gốc tự do

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

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

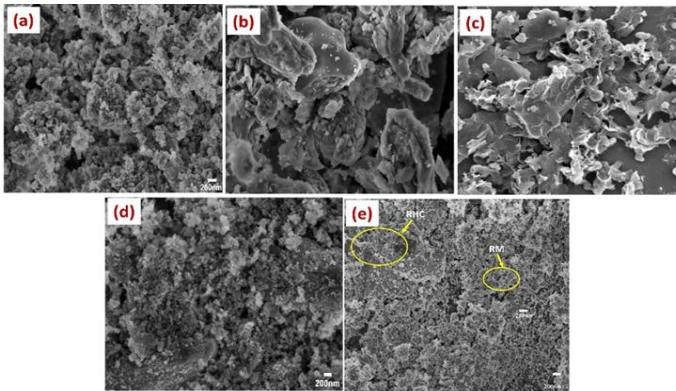
2.2.4.2. Phương pháp sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS)

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VẬT LIỆU

3.1.1. Đặc điểm hình thái vật liệu

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



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

3.1.2. Thành phần hóa học

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

3.1.3. Cấu trúc của vật liệu

Phổ XRD cho thấy, khi bùn đỏ kết hợp với than trâu hoặc graphene, thành phần pha và cường độ đỉnh của RMR và RMG tương tự như của bùn đỏ. Có sự biến mất của các peak tại vị trí $2\theta=14,09^\circ$ do đã bị phân hủy thành nepheline (NaAlSiO_4), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) tại $2\theta = 26,91^\circ$ do đã chuyển hóa thành hematite và quartz tại $2\theta = 27^\circ$ do đã chuyển sang pha vô định hình. Peak C của RHC được tìm thấy trong phổ XRD của RMR và có sự thay đổi về cường độ peak xuất hiện tại vị trí $2\theta = 54,11^\circ$ (tương ứng với thành phần quartz (4)).

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

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

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

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

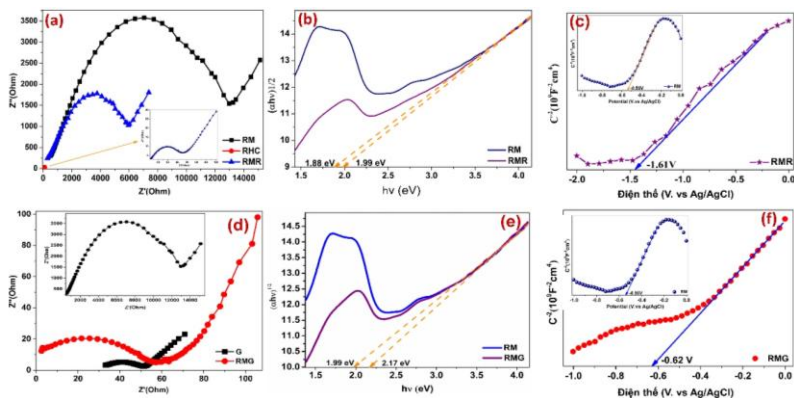
Phổ FT-IR cho thấy sự xuất hiện các peak chứng tỏ sự có mặt của nhóm $-\text{CH}_2$ của than trâu, nhóm này dịch chuyển đến vị trí 2971 cm^{-1} khi bùn đỏ được tổ hợp với than trâu. Peak tại vị trí 1873 cm^{-1} đại

diện cho liên kết đôi của nhóm C=O, peak này dịch chuyển nhẹ đến vị trí 1799 cm^{-1} trong vật liệu RMR. Peak C=C được tìm thấy tại vị trí $1648, 1644$ và 1638 cm^{-1} . 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. Các dải phổ từ $1108-1006, 562-605$ và $471-460\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của các nhóm Si-O-Si, Si-O-Al, và Fe-O, các nhóm có thể tìm thấy trong bùn đỏ cũng như vật liệu RMR. RMG xuất hiện các peak đặc trưng cho liên kết C=O, COOH trong thành phần của graphene, biến mất khi bùn đỏ tổ hợp với graphene. Các dải phổ từ $996-1011\text{ cm}^{-1}, 564-568\text{ cm}^{-1}$ và $455-469\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của Si-O-Si, Si-O-Al và Fe-O xuất hiện trong bùn đỏ cũng như trong vật liệu RMG.

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

Tính dẫn điện và khả năng truyền điện tử của bùn đỏ trong các phản ứng xúc tác của RMR và RMG là do sự tổ hợp của các oxit Fe và Si liên kết với các thành phần carbon, được xác minh qua phổ tổng trở (EIS) (hình 3.2). Khi RM tổ hợp với RHC hoặc graphene, đường kính hình bán nguyệt của RMR và RMG (hình 3.2a, d) giảm so với của bùn đỏ làm điện trở của xúc tác giảm đi tạo điều kiện thuận lợi cho việc chuyển điện tử hoặc tăng mật độ hạt mang điện. Năng lượng vùng cấm của RMR và RMG xác định từ phổ UV rắn (Hình 3.2b, e) lần lượt là $1,88\text{ eV}$ và $2,17\text{ eV}$. Giá trị E_{VB} của RMR và RMG được tính toán lần lượt là $+3,39\text{ V}$ và $+2,69\text{ V}$. Giá trị này thuận lợi cho việc tạo ra các gốc tự do

như như 'O₂⁻' và 'OH' để khơi mào cho các phản ứng phân hủy các chất ô nhiễm.



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

3.1.6. Điểm đẳng điện của vật liệu

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

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

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

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

Chỉ sử dụng siêu âm, hiệu suất loại bỏ kháng sinh CIP không đáng kể. Khả năng hấp phụ CIP của các vật liệu RM, RHC và vật liệu tổ hợp RMR cũng tương đối thấp. Khi kết hợp siêu âm và vật liệu,

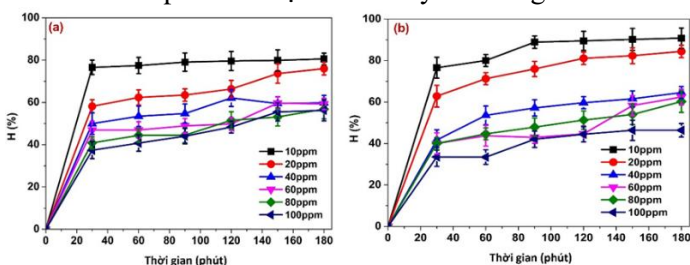
hiệu suất xử lý CIP tăng mạnh, đạt 85,97% sau 180 phút. Khi thời gian siêu âm tăng lên 180 phút, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMG tăng đáng kể, đạt 84,44%.

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

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

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

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



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

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

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

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

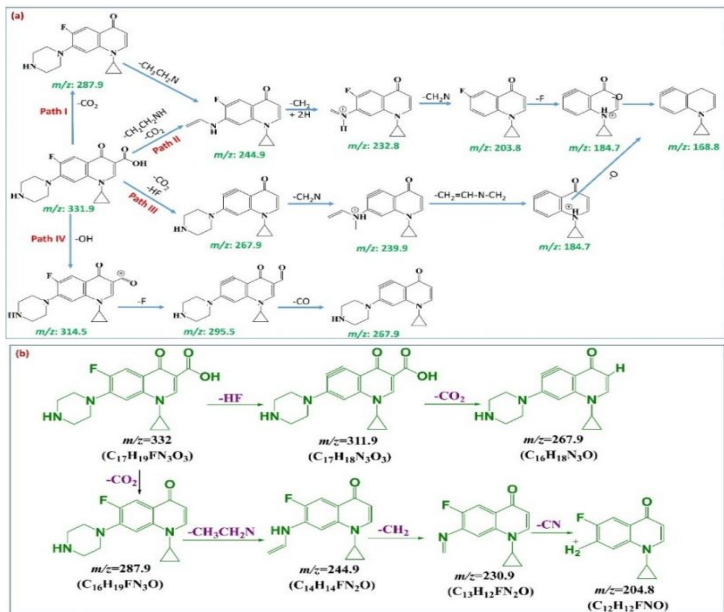
Hiệu suất phân hủy kháng sinh CIP bằng SF + RMR tăng lên và đạt giá trị lớn nhất tại 40 °C (84,3%), sau đó giảm khi nhiệt độ tăng lên 50 °C (78,5%). Hiệu suất phân hủy CIP với xúc tác RMG tăng dần khi nhiệt độ tăng từ 30 đến 50 °C, tuy nhiên, khi thời gian siêu âm tăng lên 120 phút, hiệu suất phân hủy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

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

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

3.2.3. Cơ chế xử lý kháng sinh

Từ Hình 3.4a, có thể thấy, phân tử mẹ ($C_{17}H_{19}FN_3O_3$, $m/z=331,9$) được proton hóa tạo ra các ion dương (ion con) tương ứng, sau đó các ion con tiếp tục được bắn phá tạo thành các mảnh nhỏ hơn theo bốn hướng và có thể phân hủy CIP thành các phân tử có mảnh nhỏ hơn với mảnh nhỏ nhất là $C_{12}H_{11}N$ ($m/z=168,8$). Quá trình phân hủy CIP bằng RMG (Hình 3.4b) xảy ra theo 2 hướng với sản phẩm nhỏ nhất của quá trình phân hủy là $C_{12}H_{11}N$ ($m/z=204,8$).



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

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

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

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

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

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

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

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

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

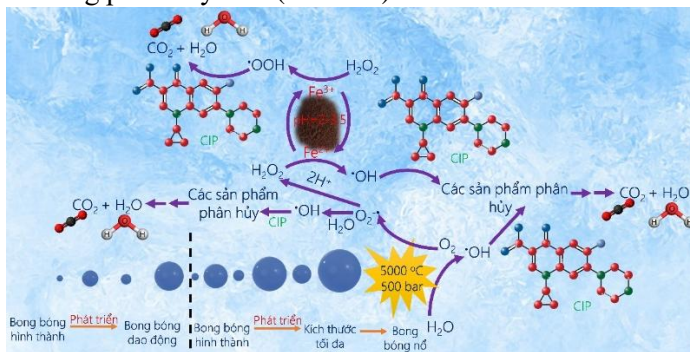
ΔH^* của quá trình phân hủy bằng Fenton siêu âm +RMG âm chứng tỏ quá trình phân hủy tỏa nhiệt. ΔG^* của phản ứng tại 30 °C cho thấy phản ứng không tự phát... Khi nhiệt độ tăng lên 40 °C và 50 °C, ΔG^* cho thấy phản ứng tự xảy ra. ΔS^* cho thấy sự tồn tại của hấp phụ hóa học và/hoặc có sự thay đổi về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

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

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

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

Siêu âm sinh ra nhiệt độ và áp suất cao kích thích O_2 và H_2O tạo thành các gốc $\cdot\text{OH}$ và $\cdot\text{O}_2^-$. Gốc $\cdot\text{OH}$ khơi mào cho phản ứng phân hủy CIP trong khi một phần $\cdot\text{O}_2^-$ tương tác với H_2O tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$, một phần tác dụng với H^+ tạo ra H_2O_2 , tác nhân tương tác với $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong vật liệu tạo ra các gốc $\cdot\text{OOH}$ và $\cdot\text{OH}$. Các gốc này khơi mào cho các phản ứng phân hủy CIP (hình 3.5).



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

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

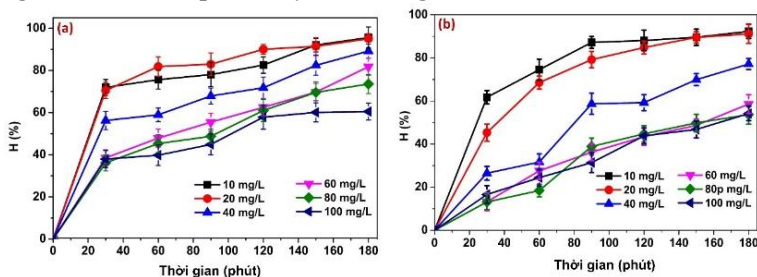
3.3. Xử lý kháng sinh CIP bằng phương pháp quang –Fenton - siêu âm (SPF)

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

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

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

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



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

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

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

Với liều lượng vật liệu xúc tác là 0,5 g/L, hiệu suất phân hủy CIP bằng RMG và RMR lần lượt là 82,26% và 83,76% sau 180 phút.

Khi liều lượng tăng lên 1,0 g/L, hiệu suất phân hủy tăng mạnh (92,14% và 95,05%) sau đó thay đổi không đáng kể (92,34% và 98,05%) khi liều lượng tăng lên 1,5 g/L.

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

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

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

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

3.3.2. Cơ chế xử lý kháng sinh CIP bằng SPF

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

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

3.3.2.2. Động học quá trình phân hủy CIP bằng SPF

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

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

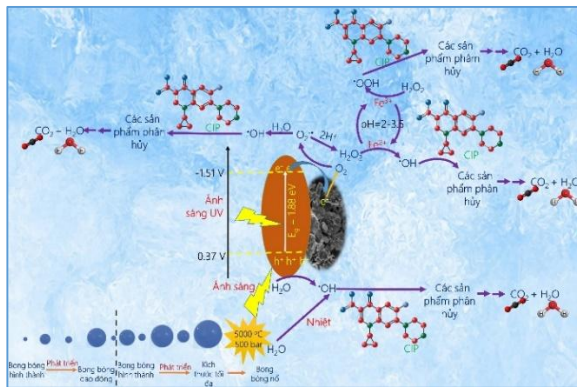
Ascorbic axit bắt gốc $\cdot\text{O}_2^-$ rất hiệu quả cho thấy vai trò rất quan trọng của $\cdot\text{O}_2^-$ đối với quá trình khơi mào cho phản ứng phân hủy CIP bằng quang siêu âm Fenton với sự hỗ trợ của xúc tác RMR và RMG.

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

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

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

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



Hình 3.7. Cơ chế phân hủy CIP bằng SPF

KẾT LUẬN CHUNG

Để xử lý kháng sinh ciprofloxacin trong nước, các phương pháp Fenton – siêu âm và quang – Fenton – siêu âm được lựa chọn. Luận án tập trung nghiên cứu tận dụng bunn đở 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 ướt: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 oC và V=150 mL.

3.1. Quá trình phân hủy CIP bằng SF + RMR: (1) tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc nhất 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 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, C₀=20 mg/L; t=180 phút, T = 40 °C và V=350 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 phút⁻¹; 0,0112 phút⁻¹; 0,0123 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.