

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

PHAN ANH TUẤN

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ THUỐC KHÁNG SINH TETRACYCLINE
TRONG NƯỚC BẰNG QUÁ TRÌNH KÍCH HOẠT PERSULFATE
BỞI HỆ XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) VÀ rGO

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HỌC MẠ TRƯỜNG

Hà Nội - Năm 2025

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

PHAN ANH TUẤN



NGHIÊN CỨU XỬ LÝ THUỐC KHÁNG SINH TETRACYCLINE
TRONG NƯỚC BẰNG QUÁ TRÌNH KÍCH HOẠT PERSULFATE
BỞI HỆ XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) VÀ rGO

Chuyên ngành:

Hóa môi trường

Mã số:

9440112.05

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA MÔI TRƯỜNG



NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

01.PGS.TS. Trần Đình Trinh

02.PGS.TS. Đỗ Phúc Quân

Hà Nội - Năm 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS.Trần Đình Trinh, PGS.TS Đỗ Phúc Quân. Tất cả các kết quả trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác (chỉ công bố dưới dạng bài báo).

Tác giả luận án
Phan Anh Tuấn

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến các thầy hướng dẫn PGS.TS. Trần Đình Trinh, PGS. TS. Đỗ Phúc Quân và các thầy cô giáo PGS.TS Nguyễn Minh Phương, PGS.TS Đỗ Quang Trung, TS. Phương Thảo – những người thầy tâm huyết đã tận tình hướng dẫn, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Khoa Hóa học, Phòng thí nghiệm hóa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội; Vụ Khoa học và Công nghệ Bảo quản ; Tổng cục Dự trữ Nhà nước. Quý thầy cô giáo, các anh chị cán bộ Phòng thí nghiệm, khoa Hoá học, Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh (KLAMAG), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, sự hỗ trợ của Đề tài KH&CN cấp ĐHQG, mã số QG.22.08; Các đồng chí cán bộ đang công tác tại Vụ Khoa học và Công nghệ Bảo quản, Tổng cục Tổng cục Dự trữ Nhà nước đã tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất để tôi được thực hiện và hoàn thành kế hoạch nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn các thành viên trong nhóm nghiên cứu đã đồng hành cùng tôi trong quá trình thực nghiệm.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn tất cả những người thân trong gia đình đã nhiệt tình động viên, tận tình giúp đỡ tôi về mọi mặt trong suốt thời gian học tập và Hoàn thành luận án này.

Hà Nội, tháng 09 năm 2025

Tác giả
Phan Anh Tuấn

MỤC LỤC

MỤC LỤC	3
DANH MỤC VIẾT TẮT.....	6
DANH MỤC HÌNH VẼ	1
DANH MỤC BẢNG	4
MỞ ĐẦU	6
1. Tính cấp thiết.....	9
2. Mục tiêu của luận án.....	10
3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu	10
4. Ý nghĩa khoa học thực tiễn của luận án.....	11
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	13
1.1. Ô nhiễm kháng sinh trong nước	13
1.1.1. Định nghĩa, phân loại và thực trạng sử dụng của kháng sinh	13
1.1.2. Thực trạng ô nhiễm kháng sinh.....	14
1.1.3. Ảnh hưởng của dư lượng kháng sinh tới môi trường và con người...	16
1.2. Giới thiệu về kháng sinh TC	17
1.2.1. Kháng sinh TC.....	17
1.2.2. Thực trạng sử dụng kháng sinh TC	17
1.3. Các phương pháp xử lý TC trong nước	20
1.3.1. Phương pháp sinh học.....	20
1.3.2. Phương pháp vật lý	21
1.3.3. Phương pháp oxi hoá nâng cao	23
1.4. Vật liệu spinel ferrite	31
1.4.1 Cấu trúc, tính chất.....	31
1.4.2. Các phương pháp tổng hợp	32
1.4.3. Ưu nhược điểm của spinel trong quá trình kích hoạt PS	34
1.5. Vật liệu MIL-101(Fe)	35
1.5.1. Cấu trúc, tính chất.....	35
1.5.2. Các phương pháp tổng hợp	37
1.5.3. Ưu, nhược điểm và ứng dụng của MIL-101(Fe) trong quá trình kích hoạt PS	38
1.6. Vật liệu MIL-88A (Fe)	39
1.7. Vật liệu graphene oxit dạng khử (rGO).....	40
1.7.1 Cấu trúc, tính chất của rGO.....	40
1.7.2 Các phương pháp tổng hợp	41
1.7.3. Ứng dụng của rGO trong phương pháp kích hoạt PS.....	43
1.8. Khoảng trống nghiên cứu và ý tưởng phát triển hệ vật liệu CoFe ₂ O ₄ , MIL101 (Fe), rGO ứng dụng trong quá trình kích hoạt PS.....	44
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	48
2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị nghiên cứu	48
2.1.1. Hóa chất.....	48
2.1.2. Thiết bị, dụng cụ thí nghiệm	48
2.2. Tổng hợp vật liệu.....	48

2.2.1. Tổng hợp graphene oxit	48
2.2.2. Tổng hợp vật liệu CoFe_2O_4	49
2.2.3. Tổng hợp vật liệu MIL-101(Fe)	50
2.2.4. Tổng hợp vật liệu MIL-88A	50
2.2.5. Tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$	50
2.2.6. Tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$	51
2.2.7. Tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$	51
2.3. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu	52
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X	52
2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi FT-IR	53
2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM	53
2.3.4. Phổ tán xạ năng lượng tia X- EDX	54
2.3.5. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET)	55
2.3.6. Nhu cầu oxi hóa học trong nước COD (Chemical Oxygen Demand)	56
2.3.7. Xác định điểm đẳng điện pH_{pzc} của vật liệu xúc tác hấp phụ	57
2.4. Nghiên cứu, đánh giá khả năng xử lý TC bằng phương pháp kích hoạt PS	58
2.4.1. Đánh giá sơ bộ hiệu quả xử lý TC bởi PS không có mặt chất xúc tác	58
2.4.2. Đánh giá hiệu quả xử lý TC xúc tác bởi các vật liệu đã tổng hợp	58
2.4.3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kích hoạt PS	59
2.4.4. Nghiên cứu động học của phản ứng phân hủy TC	60
2.4.5. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu	61
2.4.6. Nghiên cứu cơ chế và con đường phân hủy TC	61
2.5. Nghiên cứu xử lý nước thải thực tế	62
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	63
3.1. Kết quả tính chất các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A	63
3.2. So sánh hoạt tính xúc tác giữa các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), MIL-88A, các hệ vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$	67
3.3. Kết quả tổng hợp hệ vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ ở các điều kiện khác nhau	70
3.4. So sánh hiệu quả xử lý TC bởi quá trình kích hoạt PS bởi các xúc tác CoM	79
3.4.1. Kết quả xử lý kháng sinh TC	79
3.4.2. So sánh khả năng tạo các tác nhân oxi hoạt động bởi các xúc tác CoM được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau thông qua quá trình bắt gốc	87
3.5. Kết quả hệ vật liệu ba thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$ (CoM/rGO)	94
3.5.1. Kết quả giản đồ XRD	94
3.5.2. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét SEM	95
3.5.3. Kết quả phổ EDX	96
3.5.4. Kết quả phổ FT-IR	98
3.5.5. Kết quả phổ XPS	99
3.5.6. Kết quả diện tích bề mặt vật liệu và kích thước lỗ	101

3.5.7. Kết quả đo từ tính	102
3.5.8. Kết quả xử lý kháng sinh TC.....	102
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	124
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....	127
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	128
TÀI LIỆU THAM KHẢO	129
PHỤ LỤC.....	152

DANH MỤC VIẾT TẮT

Ký hiệu và từ viết tắt	Chú thích Tiếng Anh	Chú thích Tiếng Việt
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
SEM	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Đo diện tích bề mặt riêng
UV-Vis DRS	Ultraviolet – Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy	Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến
HR-TEM	High-resolution transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
TCs	Tetracyclines	Nhóm tetracycline
TC	Tetracycline	Tetracycline
PMS	Peroxymonosulfate	Tác nhân oxi hóa
PDS	Peroxodisulfate	
AOPs	Advanced oxidation processes	Oxi hóa nâng cao
PS	Persulfate	
OTC	Oxytetracycline	
CTC	Chlortetracycline	
DXC	Doxycycline	
Pt.	Equations	Phương trình
Wt.	Weight	Tỷ lệ khối lượng
DMF	N,N-Dimethylformamide	
MOFs	Metal-Organic Frameworks	Vật liệu khung hữu cơ kim

		loại
AMR	Antimicrobial Resistance	Vì khuẩn kháng kháng sinh
PS-AOPs	Persulfate- based advanced oxidation processes	Oxi hóa nâng cao dựa trên persulfate
WHO	World Health Organization	Tổ chức Y tế Thế giới
EU-EEA	European Union- European Environment Agency	Khu vực Kinh tế Châu Âu
MQL	Method Quantification Limit	Giới hạn phát hiện theo phương pháp
Sponge-MBR	Sponge Membrane Bioreactor	Bể phản ứng sinh học bằng màng xốp
CHC		Chất hữu cơ
REACH (EU)	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals	Tiêu chuẩn: Đăng ký, Đánh giá, Cấp phép và Hạn chế Hóa chất của Châu Âu
GO	Graphene oxide	Graphene oxit
rGO	Reduced graphene oxide	Graphene oxit dạng khử
TLTK		Tài liệu tham khảo

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Cấu trúc hóa học và giá trị pKa của TC [34].	17
Hình 1.2. Phương pháp hấp phụ xử lý kháng sinh trong môi trường nước [79].	22
Hình 1.3. Sơ đồ phản ứng Fenton được sử dụng để xử lý kháng sinh trong môi trường nước [66].	24
Hình 1.4. Phương pháp quang xúc tác xử lý kháng sinh trong nước [127].	26
Hình 1.5. Cấu trúc phân tử của PDS, PMS.	27
Hình 1.6. Cấu trúc của một số spinel ferrite.	32
Hình 1.7. Cấu trúc của MIL- 101(Fe) [126].	36
Hình 1.8. Cấu trúc của vật liệu MIL-88A (Fe).	40
Hình 1.9. Cấu trúc của GO và rGO.	41
Hình 2.1. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp vật liệu CoFe_2O_4 .	49
Hình 2.2. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp vật liệu MIL-101(Fe).	50
Hình 2.3. Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$.	51
Hình 2.4. Mô tả sự phản xạ trên bề mặt tinh thể và máy XRD, model MiniFlex 600, Rigaku Corp, Nhật Bản.	52
Hình 2.5. Máy FT-IR 4600, Jasco Corp.	53
Hình 2.6. Máy SEM TM 4000 Plus, Hitachi Corp, Nhật Bản.	54
Hình 2.7. EDX MisF+, Oxford Instruments plc, Anh.	55
Hình 2.8. Ảnh máy BET Nova, Mỹ.	56
Hình 2.9. Ảnh máy phá mẫu COD.	57
Hình 3.1. Phổ XRD của vật liệu CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c)	63
Hình 3.2. Ảnh SEM của vật liệu CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c).	64
Hình 3.3. Kết quả EDX của CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c).	65
Hình 3.4. Kết quả FT-IR của CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c).	67

Hình 3.5. So sánh hiệu quả xử lý TC bằng quá trình kích hoạt PS xúc tác bởi các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-88A, MIL-101(Fe), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ và vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}$	68
Hình 3.6. Giảm đồ XRD của vật liệu CoM ở các tỷ lệ khác nhau (a), CoM $_{100}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (b), CoM $_{110}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (c), CoM $_{120}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (d), CoM $_{130}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (e).....	71
Hình 3.7. Kết quả EDX của các vật liệu CoM ở các tỉ lệ khác nhau (a), CoM $_{100}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (b), CoM $_{110}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (c), CoM $_{120}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (d), CoM $_{130}^\circ\text{C}$ với các thời gian tổng hợp khác nhau (e).	74
Hình 3.8. Phổ FT-IR của các vật liệu CoM ở các tỉ lệ khác nhau (a), CoM $_{100}^\circ\text{C}$ ở thời gian khác nhau (b), CoM $_{110}^\circ\text{C}$ ở thời gian khác nhau (c), CoM $_{120}^\circ\text{C}$ ở thời gian khác nhau (d) và CoM $_{130}^\circ\text{C}$ ở thời gian khác nhau (e).	78
Hình 3.9. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM tổng hợp ở các tỉ lệ khác nhau.....	80
Hình 3.10. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM $_{100}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	81
Hình 3.11. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM $_{110}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	83
Hình 3.12. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM $_{120}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	84
Hình 3.13. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM $_{130}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	86
Hình 3.14. Ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa bởi các vật liệu CoM khác nhau.....	88
Hình 3.15. Ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa bởi vật liệu CoM $_{100}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	89
Hình 3.16. Ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa từ vật liệu CoM $_{110}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	90
Hình 3.17. Ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa từ vật liệu CoM $_{120}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	92
Hình 3.18. Ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa từ vật liệu CoM $_{130}^\circ\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.....	93
Hình 3.19. XRD của CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và CoM/rGO (a); GO và rGO (b).	95
Hình 3.20. Ảnh SEM của MIL-101(Fe) (a), CoFe_2O_4 (b), và CoM/rGO (c). ...	96
Hình 3.21. Kết quả EDX (a) và EDX-Mapping (b-g) của CoM/rGO.	97
Hình 3.22. Kết quả phổ FT-IR của vật liệu CoFe_2O_4 , MIL101(Fe), và CoM/rGO.	99
Hình 3.23. Kết quả phổ XPS của vật liệu CoM/rGO.	100

Hình 3.24. Đồ thị hấp phụ-giải hấp và kích thước lỗ mao quản của vật liệu CoM/rGO.	101
Hình 3.25. Vòng từ trễ của vật liệu CoFe_2O_4 và CoM/rGO (a) và khả năng thu hồi bằng nam châm (b).	102
Hình 3.26. So sánh khả năng phân hủy TC của CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và CoM/rGO khi không có PS (a) và có PS (b).	103
Hình 3.27. Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý TC (a), và pH_{pzc} (b) của CoM/rGO.	104
Hình 3.28. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu CoM/rGO đến hiệu quả xử lý TC.	106
Hình 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ PS đến hiệu quả xử lý TC.	107
Hình 3.30. Ảnh hưởng của nồng độ TC đến hiệu quả xử lý.	108
Hình 3.31. Kết quả mô hình giả động học bậc không (a), bậc một (b) và bậc hai (c).	111
Hình 3.32. Ảnh hưởng của các ion tới quá trình xử lý TC.	113
Hình 3.33. Kết quả phân tích COD của quá trình phân hủy TC tại thời điểm $t = 0$ phút và 60 phút (biểu đồ cột minh họa nồng độ TC, tương ứng với trục bên trái, điểm tương ứng hiệu suất phân hủy TC, được tính toán từ giá trị COD, tương ứng với trục bên phải).	114
Hình 3.34. Các chất trung gian được hình thành trong quá trình phân hủy TC.	116
Hình 3.35. Tính ổn định và khả năng tái sinh của hệ vật liệu CoM/rGO (a) và XRD (b), EDX (c), FT-IR (d) của CoM/rGO sau 5 chu kỳ phân hủy TC.	118
Hình 3.36. Kết quả ảnh hưởng của gốc tự do đến hiệu quả xử lý TC.	119
Hình 3.37. Cơ chế quá trình phân hủy TC bằng kích hoạt PS.	121
Hình 3.38. Kết quả xử lý COD của mẫu nước thải chăn nuôi.	123

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. So sánh cấu trúc và tính chất của PDS và PMS [52,80].	27
Bảng 1.2. Ưu, nhược điểm của các phương pháp kích hoạt PS.	29
Bảng 1.3. Phân loại spinel ferrite [18].	31
Bảng 1.4. So sánh các phương pháp tổng hợp spinel.	33
Bảng 1.5. So sánh các phương pháp tổng hợp MIL101 (Fe).	37
Bảng 1.6. So sánh các phương pháp tổng hợp rGO.	41
Bảng 3.1. Thành phần nguyên tố của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A.	66
Bảng 3.2. Tổng hợp thành phần nguyên tố của vật liệu CoM được khảo sát ở các điều kiện tỉ lệ, nhiệt độ và thời gian khác nhau. (Đơn vị tính: % khối lượng).	74
Bảng 3.3. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC của các vật liệu CoM.	80
Bảng 3.4. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC được xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 100 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau.	82
Bảng 3.5. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC được xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 110 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau.	83
Bảng 3.6. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC được xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 120 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau.	85
Bảng 3.7. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 130 °C với các thời gian khác nhau.	86
Bảng 3.8. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.	88
Bảng 3.9. Tổng hợp kết quả ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.	89
Bảng 3.10. Tổng hợp kết quả ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.	91
Bảng 3.11. Tổng hợp kết quả ảnh hưởng của tác nhân oxi hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.	92

Bảng 3.12. Tổng hợp kết quả ảnh hưởng của tác nhân oxi hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.....	93
Bảng 3.13. So sánh khả năng phân hủy TC bằng phương pháp kích hoạt PS đối với các vật liệu khác nhau	109
Bảng 3.14. Kết quả nồng độ ion và COD trong mẫu nước thải chăn nuôi.....	122

MỞ ĐẦU

Kháng sinh ngày càng được sử dụng rộng rãi phục vụ mục đích y tế cho con người và trong chăn nuôi [162], và đây cũng là hai nguồn chính gây ra ô nhiễm kháng sinh trong môi trường [140]. Tetracycline (TC) là một trong những kháng sinh được sử dụng phổ biến nhất trên thế giới, và khoảng 75% lượng TC tiêu thụ bởi con người và gia súc được bài tiết, dẫn đến sự gia tăng nồng độ TC trong môi trường nước [113, 146]. Tại Việt Nam, việc lạm dụng kháng sinh trong nông nghiệp, chăn nuôi, thú y và sử dụng cho con người dẫn đến lượng dư thừa TC thải ra môi trường. Ví dụ, nghiên cứu tại một số con sông khu vực Hà Nội cho thấy TC xuất hiện trong nước sông với nồng độ từ mức giới hạn phát hiện đến 635 ng/L [139]. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra các phương pháp tiên tiến để loại bỏ kháng sinh nói chung và TC nói riêng trong môi trường nước có ý nghĩa khoa học và thực tiễn rất lớn. Trong số đó, các phương pháp oxy hóa nâng cao (AOPs) dựa trên gốc tự do có tính oxy hóa mạnh, chẳng hạn như hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$), hydroperoxyl ($\text{HOO}^\bullet$) và gốc sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ngày càng được ứng dụng nhiều trong xử lý TC do khả năng khoáng hóa hoàn toàn và thân thiện môi trường [62]. Đặc biệt, AOPs dựa trên gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ có hiệu quả oxy hóa và khả năng ứng dụng tốt hơn so với AOPs dựa trên gốc $\text{HO}^\bullet$ nhờ tính chọn lọc cao hơn, mang lại lợi thế lớn hơn trong việc khoáng hóa các loại chất ô nhiễm hữu cơ [25]. Hơn nữa, gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ có thể oxy hóa khử cao hơn so với $\text{HO}^\bullet$ (2,5–3,1 V so với 2,7 V (trong môi trường axit) và 1,8 V (môi trường kiềm) của $\text{HO}^\bullet$). Bên cạnh đó, thời gian bán hủy của $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (30–40 μs) cũng lâu hơn trên 1000 lần so với $\text{HO}^\bullet$ (20 ns), giúp $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tồn tại lâu hơn và phản ứng chọn lọc hơn trong xử lý nước [120]. Vì vậy, phương pháp kích hoạt persulfate tạo ra gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ngày càng được nghiên cứu và phát triển trong ứng dụng xử lý nước, đặc biệt trong việc xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ mới nổi như TC. Trong đó, phương pháp kích hoạt PS sử dụng chất xúc tác dị thể ngày càng được quan tâm do khả năng kích hoạt PS cao và giảm thiểu sự rò rỉ của các ion kim loại [153]. Tuy nhiên, việc lựa chọn vật liệu xúc tác là rất quan trọng để tối ưu hóa các ưu điểm của vật liệu, giảm giá thành sản xuất xúc tác thông qua việc tái sinh, tái sử dụng, đồng

thời hạn chế nguy cơ ô nhiễm thứ cấp do rò rỉ kim loại hoặc do tính chất khó tái sử dụng của vật liệu làm xúc tác.

Trong số các vật liệu xúc tác hiện nay, spinel từ tính MFe_2O_4 được đánh giá là một vật liệu tiềm năng nhờ các ưu điểm như ổn định hóa học cao, khả năng thu hồi dễ dàng bằng nam châm và hiệu quả kích hoạt PS cao. Trong đó, CoFe_2O_4 được xem là vật liệu có hiệu quả kích hoạt PS cao nhất nhờ mật độ nhóm hydroxyl trên bề mặt lớn và hiệu ứng hiệp đồng tối ưu giữa Co^{2+} và Fe^{3+} [95]. Tuy nhiên, CoFe_2O_4 vẫn còn một số hạn chế cố hữu, chẳng hạn như hiện tượng kết tụ do đặc tính từ tính, làm giảm diện tích bề mặt và khả năng kích hoạt PS do giảm tâm hoạt động, từ đó ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác [163]. Do đó, việc nghiên cứu kết hợp CoFe_2O_4 với những vật liệu khác để cải thiện hoạt tính xúc tác là hết sức cần thiết.

Trong những năm gần đây, vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) đã thu hút sự quan tâm lớn từ các nhà khoa học nhờ khả năng điều chỉnh cấu trúc, độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn, kích thước mao quản rộng và mật độ thấp [30-43]. Nhờ những đặc tính này, MOFs có khả năng hấp phụ hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ, tăng cường tương tác giữa xúc tác và chất ô nhiễm, đóng vai trò chất mang và phân tán xúc tác, từ đó tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình oxi hóa xúc tác [90]. Hơn nữa, diện tích bề mặt cao và cấu trúc xốp đặc trưng của MOFs tạo điều kiện cho sự tương tác với các phân tử chất ô nhiễm, từ đó tăng cường quá trình truyền khối và nâng cao hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm [155]. Dựa trên những đặc tính vượt trội về diện tích bề mặt và khả năng hấp phụ, MIL-101(Fe) đã được lựa chọn để kết hợp với CoFe_2O_4 trong nghiên cứu này, nhằm tận dụng đồng thời các tâm xúc tác dồi dào của CoFe_2O_4 và diện tích bề mặt riêng, đường kính mao quản lớn của MIL-101(Fe) để phân tán tốt hơn các hạt nano CoFe_2O_4 từ đó tận dụng được hiệu ứng cộng hưởng nhằm tăng hoạt tính xúc tác.

Ngoài ra, graphene oxit dạng khử (rGO) là một vật liệu có cấu trúc 2D, có diện tích bề mặt lớn và khả năng dẫn điện tuyệt vời vì chứa các nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hoá sp^2 . Ý tưởng bổ sung các tấm rGO vào hệ CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe) sẽ cho phép tăng diện tích bề mặt, giúp phân tán tốt hơn các hạt nano CoFe_2O_4 , góp

phần cải thiện các tâm xúc tác, qua đó tăng hiệu quả xúc tác. Bên cạnh đó, các tấm rGO còn đóng vai trò là chất dẫn điện từ sinh ra từ quá trình oxi hoá khử của các kim loại cobalt và sắt, giúp tương tác với phân tử PS tốt hơn, từ đó tăng cường hiệu quả kích hoạt PS, tạo được nhiều gốc tự do hơn, qua đó làm tăng cường hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm.

Xuất phát từ những cơ sở nêu trên, chúng tôi lựa chọn hướng nghiên cứu trong khuôn khổ luận án tiến sĩ với đề tài: “Nghiên cứu xử lý thuốc kháng sinh tetracycline trong nước bằng quá trình kích hoạt persulfate bởi hệ xúc tác trên cơ sở CoFe_2O_4 , MIL-101 (Fe) và rGO” với mục tiêu tạo ra các hệ vật liệu xúc tác dị thể từ tính có khả năng kích hoạt tốt PS tạo các tác nhân oxi hoạt động, từ đó nâng cao hiệu quả xử lý TC trong nước, hướng tới xử lý nước thải chăn nuôi thực tế, vốn chứa nhiều loại kháng sinh, bao gồm TC. Trong khuôn khổ luận án, chúng tôi định hướng tổng hợp các vật liệu xúc tác CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}(\text{Fe})$; $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{rGO}$ có hiệu quả cao trong việc xử lý dư lượng kháng sinh TC trong nước.

Bố cục luận án được trình bày như sau:

Chương 1. Tổng quan

Trình bày khái quát về kháng sinh, các phương pháp xử lý kháng sinh; giới thiệu phương pháp kích hoạt persulfate, phân tích, đánh giá các nghiên cứu trong nước và thế giới về các vật liệu xúc tác dị thể ứng dụng trong quá trình kích hoạt persulfate từ đó đặt vấn đề nghiên cứu và giới thiệu các vật liệu xúc tác sẽ được nghiên cứu trong luận án.

Chương 2. Thực nghiệm

Trình bày các quy trình tổng hợp vật liệu, các phương pháp nghiên cứu đánh giá tính chất vật liệu và các thí nghiệm nghiên cứu xử lý dư lượng kháng sinh TC với mẫu giả lập trong phòng thí nghiệm và mẫu nước thải chăn nuôi thực tế.

Chương 3. Kết quả và thảo luận

Trình bày các kết quả về nghiên cứu cấu trúc vật liệu, các yếu tố quá ảnh hưởng tới hiệu quả xử lý TC và kết quả xử lý nước thải thực tế, động học, cơ chế quá trình kích hoạt persulfate, kết quả khảo sát rò rỉ kim loại và tái sinh của vật liệu.

Chương 4. Kết luận và kiến nghị

Trình bày tóm tắt các kết quả chính của luận án và đề xuất các kiến nghị.

Những đóng góp mới của luận án

Nêu ra những đóng góp mới của luận án.

1. Tính cấp thiết

Việc thực hiện đề tài "Nghiên cứu xử lý thuốc kháng sinh tetracycline trong nước bằng quá trình kích hoạt persulfate bởi hệ xúc tác trên cơ sở CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO" xuất phát từ những lý do cấp thiết sau:

Thứ nhất, ô nhiễm kháng sinh, đặc biệt là TC, trong môi trường nước đang trở thành một vấn đề nghiêm trọng toàn cầu. TC được sử dụng rộng rãi trong y tế và chăn nuôi, nhưng một lượng lớn không được hấp thụ mà thải trực tiếp ra môi trường thông qua nước thải sinh hoạt, bệnh viện và trang trại... Tính chất bền vững và khó phân hủy của TC khi áp dụng các phương pháp xử lý thông thường đã dẫn đến sự tồn lưu kéo dài trong môi trường. Hậu quả là nó thúc đẩy quá trình phát triển của các chủng vi khuẩn kháng kháng sinh, một mối đe dọa nghiêm trọng đến sức khỏe cộng đồng và hệ sinh thái.

Thứ hai, các công nghệ xử lý truyền thống tỏ ra kém hiệu quả trong việc loại bỏ triệt để các chất hữu cơ bền như TC. Do đó, việc phát triển các công nghệ tiên tiến, hiệu quả và thân thiện với môi trường là một yêu cầu cấp bách. Trong số đó, quá trình oxi hóa dựa trên quá trình kích hoạt persulfate (PS-AOPs) nổi lên như một giải pháp đầy hứa hẹn nhờ khả năng tạo ra các gốc sulfate ($\text{SO}_4^\cdot$) có thể oxi hóa cao, thời gian bán hủy dài và khả năng phân hủy hiệu quả nhiều hợp chất hữu cơ khó phân hủy.

Thứ ba, mặc dù có hiệu quả, việc tìm kiếm một hệ xúc tác phù hợp cho quá trình kích hoạt PS vẫn là một thách thức lớn. Các vật liệu đơn thành phần thường có hiệu suất thấp, tốc độ chậm và khả năng tái sử dụng hạn chế. Do đó, xu hướng phát triển các vật liệu lai ghép để tận dụng ưu điểm của từng thành phần, cho phép tăng

hiệu suất xử lý, không gây ô nhiễm thứ cấp, có khả năng tái sinh, thu hồi, tái sử dụng nhiều lần, nhằm giảm chi phí xử lý là rất cần thiết. Đề tài này đề xuất một hướng tiếp cận mới bằng cách kết hợp ba thành phần:

- CoFe_2O_4 : Có từ tính cao, dễ thu hồi, và hoạt tính xúc tác rất tốt, góp phần tăng cường hoạt tính xúc tác, đồng thời cho phép thu hồi, tái sinh, tái sử dụng xúc tác một cách dễ dàng dựa trên từ tính của CoFe_2O_4 .
- MIL-101(Fe): Là vật liệu khung hữu cơ-kim loại (MOFs) có diện tích bề mặt cực lớn, tạo nhiều vị trí hoạt động và thân thiện với môi trường (sử dụng kim loại Fe), đóng vai trò là chất mang để phân tán các hạt nano CoFe_2O_4 , nhằm làm giảm khả năng co cụm các hạt nano CoFe_2O_4 , từ đó tăng cường các tâm xúc tác hoạt động.
- rGO (graphene oxide khử): Có khả năng dẫn điện xuất sắc, tạo điều kiện chuyển điện tích sinh ra từ quá trình oxi hoá giữa các cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ và $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, góp phần tăng cường tương tác giữa các electron và phân tử PS, tăng tốc độ tạo gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$; ổn định cấu trúc và ngăn chặn sự tập hợp của các hạt nano CoFe_2O_4 , từ đó tăng cường hoạt tính xúc tác của cả hệ.

Việc nghiên cứu tổng hợp và đánh giá hiệu quả của hệ xúc tác lai ba thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}/\text{rGO}$ này không chỉ nhằm mục đích xử lý hiệu quả dư lượng kháng sinh TC mà còn hướng đến việc phát triển một loại vật liệu xúc tác bền vững, có khả năng tái sử dụng và dễ dàng thu hồi bằng từ tính, từ đó mở ra tiềm năng ứng dụng thực tế trong xử lý nước thải ô nhiễm kháng sinh.

2. Mục tiêu của luận án

Tổng hợp được các vật liệu xúc tác trên cơ sở CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO, và đánh giá được hiệu quả xử lý dư lượng kháng sinh TC trong nước bằng quá trình kích hoạt PS sử dụng các vật liệu xúc tác đã tổng hợp được.

Làm rõ được cơ chế, động học của quá trình phân huỷ TC, khả năng tái sử dụng và độ bền của vật liệu xúc tác trong quá trình xử lý TC.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu:

- Các vật liệu xúc tác: CoFe_2O_4 , MIL-101 (Fe), MIL-88A, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ (CoM), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}/\text{rGO}$ (CoMrGO).
- Kháng sinh TC có nồng độ từ 5 mg/L đến 25 mg/L được pha từ dung dịch TC có nồng độ 1000 mg/L.
- Nước thải chăn nuôi có chứa các chất ô nhiễm hữu cơ và dư lượng kháng sinh.
- **Phạm vi nghiên cứu:**
 - Nghiên cứu các điều kiện tối ưu để tổng hợp các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101 (Fe), CoM, CoMrGO .
 - Nghiên cứu đặc điểm cấu trúc của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101 (Fe), CoM, CoMrGO.
 - Đánh giá và so sánh khả năng kích hoạt PS của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101 (Fe), CoM, CoMrGO.
 - Nghiên cứu cơ chế, con đường phân hủy TC bằng quá trình hoạt hoá PS được xúc tác bằng các vật liệu đã chế tạo được.
 - Nghiên cứu ứng dụng vào loại bỏ chất ô nhiễm trong nước thải thực tế từ trang trại chăn nuôi lợn.

4. Ý nghĩa khoa học thực tiễn của luận án

Luận án đã tổng hợp thành công hệ xúc tác tích hợp ba chức năng quan trọng “hấp phụ, xúc tác và tách thu hồi xúc tác sau khi sử dụng” giữa ba thành phần: Các hạt nano CoFe_2O_4 (có hiệu quả kích hoạt PS cao với nhiều tâm hoạt động, độ ổn định lớn, tính chất từ mạnh), MIL-101(Fe) (có diện tích bề mặt riêng lớn, có khả năng mang và phân tán các hạt nano CoFe_2O_4 từ đó cải thiện các tâm hoạt động và hoạt tính xúc tác), và rGO (có diện tích bề mặt riêng lớn và cho phép việc vận chuyển electron một cách thuận lợi, tạo điều kiện cho phản ứng kích hoạt PS xảy ra nhanh hơn, từ đó tăng hiệu quả xúc tác) vào một hệ nhằm tăng cường hiệu quả xử lý TC thông qua quá trình kích hoạt PS. Bên cạnh đó, các vật liệu xúc tác sau khi sử dụng được thu hồi, tái sinh, tái sử dụng một cách thuận lợi bằng nam châm, góp phần làm giảm giá thành xử lý chất ô nhiễm và tăng khả năng ứng dụng thực tế của các xúc tác đã chế tạo được. Các kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, việc xử lý nước ô nhiễm

đư lượng kháng sinh TC không chỉ dừng lại ở qui mô phòng thí nghiệm mà còn có thể ứng dụng trong xử lý nước thải thực tế từ trang trại chăn nuôi với hiệu quả cao, mở ra triển vọng ứng dụng thực tế của các vật liệu đã chế tạo được. Các kết quả nghiên cứu trong luận án cũng góp phần làm sáng tỏ cơ chế xử lý TC bởi hệ xúc tác ba thành phần CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO và con đường phân huỷ TC thành các thành phần trung gian trước khi thành các sản phẩm không ô nhiễm là CO_2 và H_2O , làm tài liệu khoa học quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo trong cùng lĩnh vực.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Ô nhiễm kháng sinh trong nước

1.1.1. Định nghĩa, phân loại và thực trạng sử dụng của kháng sinh

Kháng sinh là những hợp chất tự nhiên hoặc tổng hợp, thường được tạo ra bởi vi sinh vật (vi khuẩn, nấm men, nấm mốc) hoặc được tổng hợp nhân tạo, có khả năng ức chế hoặc tiêu diệt vi sinh vật khác ở nồng độ rất thấp. Chúng được sử dụng chủ yếu để điều trị nhiễm trùng do vi khuẩn ở người và động vật. Việc khám phá và phát triển kháng sinh là một bước ngoặt quan trọng trong y học hiện đại, mở ra kỷ nguyên mới trong điều trị và phòng ngừa bệnh truyền nhiễm, góp phần nâng cao tuổi thọ và chất lượng cuộc sống [54].

Kháng sinh thường được phân loại dựa trên ba tiêu chí chính: cấu trúc hóa học, cơ chế tác động và phổ tác động hoặc sinh vật bị ức chế. Việc phân loại này giúp các nhà lâm sàng, dược sĩ và nhà nghiên cứu lựa chọn loại kháng sinh phù hợp cho từng bệnh lý, tối ưu hóa hiệu quả điều trị và hạn chế nguy cơ kháng thuốc. Dựa trên cấu trúc hóa học, kháng sinh được chia thành nhiều nhóm chính với các đại diện điển hình, ngoài ra, kháng sinh còn được phân loại theo cơ chế tác động, giúp hiểu rõ cách thức tiêu diệt hoặc ức chế vi khuẩn.

Kể từ khi kháng sinh được phát hiện, đặc biệt là sau sự ra đời của Penicillin, thị trường kháng sinh đã phát triển nhanh chóng và trở thành nhóm dược phẩm quan trọng trong y học. Ban đầu, chúng chủ yếu được dùng để điều trị nhiễm khuẩn ở người, nhưng hiện nay đã được ứng dụng rộng rãi trong thú y, nông nghiệp, chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản như chất kích thích tăng trưởng, giúp giảm bệnh tật và tăng năng suất [162]. Trong những năm gần đây, mức sống và chăm sóc y tế của con người đã được cải thiện đáng kể, và việc tiêu thụ và sử dụng kháng sinh đã tăng lên hàng năm [73]. Ví dụ, việc sử dụng kháng sinh cho người đã tăng 65% từ năm 2000 đến năm 2015, và dự kiến sẽ tăng 200% vào năm 2030 [121,19]. Cùng với đó, việc sử dụng kháng sinh thú y trên toàn cầu ước tính đạt 76.704 tấn vào năm 2018, với mức tăng dự kiến là 67% vào năm 2030, đạt 105.596 tấn [142]. Tuy nhiên, việc lạm dụng kháng sinh có thể dẫn đến sự xuất hiện của các chủng vi khuẩn kháng một hoặc nhiều

loại kháng sinh, làm giảm hiệu quả điều trị và tạo ra thách thức lớn cho y học hiện đại [36]. Sự phát triển của tình trạng kháng thuốc ở vi khuẩn gắn liền với sự phát triển của các gen kháng kháng sinh, từ đó đe dọa nghiêm trọng đến khả năng điều trị các bệnh nhiễm khuẩn thông thường [28]. Ví dụ, *S. aureus* kháng methicillin, đột biến gen cấu trúc kháng methicillin (gen *mecA* hoặc gen *SCCmec*) chống lại sự ức chế methicillin, đã gây ra hơn 100.000 ca nhiễm trùng vào năm 2019 [37,101]. Theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), kháng kháng sinh (AMR) là một trong những mối đe dọa nghiêm trọng nhất đối với sức khỏe toàn cầu, ảnh hưởng đến con người, động vật và cả an toàn thực phẩm [7]. Người ta ước tính rằng đến năm 2050, AMR có thể dẫn đến hơn 1 triệu ca tử vong và thiệt hại kinh tế khoảng 1 nghìn tỷ đô la [114]. Do đó, cần phải tăng cường các biện pháp quản lý, kiểm soát việc sử dụng và hạn chế tối đa sự thải bỏ kháng sinh dư thừa ra môi trường nhằm giảm thiểu nguy cơ phát sinh và lan truyền hiện tượng kháng thuốc.

Tại Việt Nam, thực trạng sử dụng kháng sinh trong cộng đồng cũng rất phổ biến. Một nghiên cứu về thực trạng sử dụng kháng sinh trên 1200 người dân năm 2018-2019 cho thấy có tới 34,3% bệnh nhân có sử dụng kháng sinh và 49,9% các thành viên trong gia đình sử dụng kháng sinh [3]. Ngoài ra, năm 2020, việc sử dụng kháng sinh tại Trung tâm Y tế huyện Yên Dũng, tỉnh Bắc Giang (nay là Bắc Ninh) về cơ bản tuân thủ khuyến cáo của Bộ Y tế. Tỷ lệ kê đơn một loại kháng sinh đạt 65,33%. Tuy nhiên, vẫn tồn tại một số vấn đề như: tỷ lệ kháng sinh nội (54,54% theo DDD- là liều trung bình duy trì hằng ngày với chỉ định chính của một thuốc kháng sinh) thấp hơn so với khuyến cáo (75%); 4,33% bệnh án phối hợp đến 3 loại kháng sinh và 2,34% sử dụng kháng sinh kéo dài trên 10 ngày [1].

1.1.2. Thực trạng ô nhiễm kháng sinh

Như đã trình bày ở phần trước, việc sử dụng kháng sinh cho con người và trong thú y được coi là hai nguồn chính dẫn đến việc xả thải kháng sinh ra môi trường. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng phần lớn kháng sinh mà con người tiêu thụ không được chuyển hóa hoàn toàn trong cơ thể mà được bài tiết trực tiếp ra ngoài thông qua nước tiểu và phân [140]. Điều này khiến nước thải sinh hoạt trở thành một trong

những “vật mang” quan trọng nhất của kháng sinh, đóng vai trò trung gian trong việc đưa các hợp chất này vào môi trường tự nhiên.

Ở châu Âu, các báo cáo cho thấy nước thải sinh hoạt có thể chiếm tới 75% tổng lượng kháng sinh thải ra môi trường [74], phản ánh việc tiêu thụ kháng sinh không kiểm soát trong cộng đồng gây ra vấn nạn ô nhiễm kháng sinh. Ngược lại, đối với nước thải bệnh viện, mặc dù thường có tổng lượng thải kháng sinh thấp hơn so với nước thải sinh hoạt, nhưng lại chứa nồng độ kháng sinh rất cao. Một số nghiên cứu cho thấy tổng lượng kháng sinh thải ra từ các bệnh viện có thể dưới 15% so với tổng lượng thải từ cộng đồng, tuy nhiên, nồng độ kháng sinh trong nước thải bệnh viện cao hơn rất nhiều so với nước thải sinh hoạt. Aydın và cộng sự (2019) đã báo cáo rằng tổng nồng độ kháng sinh trong nước thải bệnh viện có thể đạt tới 322,735 ng/L, trong khi nước thải sinh hoạt chỉ đạt đỉnh ở mức 6,735 ng/L [11].

Như vậy, cả nước thải sinh hoạt và nước thải bệnh viện đều đóng vai trò quan trọng trong việc thải kháng sinh ra môi trường và trở thành một vấn đề toàn cầu, là vấn đề nóng đang được quan tâm ở Việt Nam cũng như ở các quốc gia khác trên thế giới. Theo Aus der Beek và cộng sự (2016), các tác giả đã tổng hợp và phân tích dữ liệu từ hơn 1000 công bố liên quan đến nồng độ dược phẩm trong môi trường [10]. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc xuất hiện dược phẩm trong môi trường là một vấn đề nhận được sự quan tâm toàn cầu, khi các hợp chất này được phát hiện tại 71 quốc gia trên khắp thế giới. Trong số các loại dược phẩm, nhóm kháng sinh như sulfonamid, fluoroquinolones, macrolide, tetracyclin cùng với một số loại kháng sinh khác thường xuyên được phát hiện trong các nguồn nước mặt, sông, nước biển và trầm tích. Nồng độ của chúng chủ yếu dao động ở $\mu\text{g/L}$ và trong một số trường hợp có thể lên tới hàng chục $\mu\text{g/L}$, cho thấy khả năng tồn tại và tích tụ đáng kể của các hợp chất này trong môi trường tự nhiên [20]. Một số nghiên cứu đã ghi nhận các nồng độ kháng sinh cực cao tại một số khu vực nhất định, điều này cho thấy sự tồn tại của các nguồn thải điểm cục bộ hoặc khả năng xử lý chưa hiệu quả của các nhà máy xử lý nước thải trong việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm này. Những phát hiện này nhấn mạnh rằng mặc dù các hệ thống xử lý hiện đại có thể giảm phần lớn tải lượng dược phẩm, nhưng

vẫn tồn tại những điểm tập trung hoặc các yếu tố kỹ thuật khiến một lượng đáng kể các hợp chất sinh học hoạt tính tiếp tục xâm nhập vào môi trường nước [20].

1.1.3. Ảnh hưởng của dư lượng kháng sinh tới môi trường và con người

Hiện nay, việc lạm dụng và sử dụng không đúng cách các loại kháng sinh trong nhiều lĩnh vực bao gồm y tế, chăn nuôi và trồng trọt đã dẫn đến những hệ lụy đáng báo động. Hậu quả của ô nhiễm kháng sinh không chỉ giới hạn trong phạm vi sức khỏe cộng đồng mà còn lan rộng ra toàn bộ hệ sinh thái, gây ra những thay đổi tiêu cực và khó lường.

Dư lượng kháng sinh có trong môi trường sẽ ức chế sự tăng trưởng của các vi sinh vật và phá vỡ cấu trúc của vi khuẩn, ảnh hưởng đến quá trình oxi hóa sinh học, do đó có thể ảnh hưởng tới việc phân hủy các chất hữu cơ và loại bỏ các hợp chất nitơ độc hại có trong nước gây ảnh hưởng tiêu cực tới hệ sinh thái. Không chỉ vậy, ô nhiễm kháng sinh trong nước dẫn tới sự hình thành gen và vi khuẩn kháng kháng sinh gây ảnh hưởng rất lớn tới sức khỏe con người và động vật. Ước tính có khoảng 33.000 ca tử vong mỗi năm do vi khuẩn kháng thuốc ở EU-EEA [38]. Chủng kháng thuốc H58 có nguồn gốc ở châu Á và châu Phi đã tăng tỷ lệ lưu hành từ 7% lên 97% trong 5 năm. Tỷ lệ và xu hướng kháng thuốc đang trở nên đáng lo ngại trên toàn cầu. Ví dụ, có đến 77% số ca nhiễm trùng liên quan đến chăm sóc sức khỏe do *E. faecium* ở Hoa Kỳ kháng vancomycin [75].

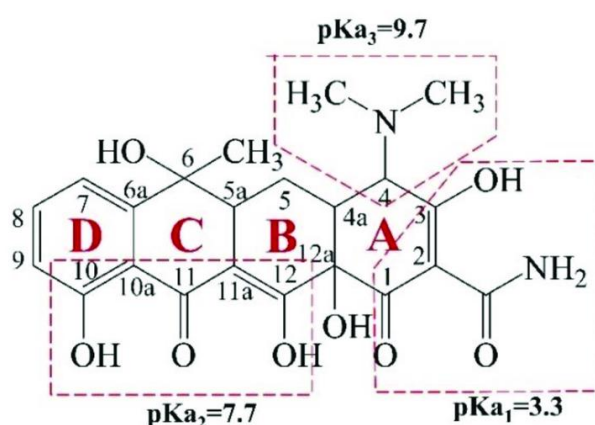
Nhiễm trùng kháng kháng sinh cũng góp phần tạo thêm gánh nặng tài chính cho hệ thống chăm sóc sức khỏe. Ước tính mỗi năm trên thế giới có khoảng 700.000 người thiệt mạng liên quan đến nhiễm trùng do kháng thuốc. Tổ chức Y tế thế giới (WHO) gọi đây là một cuộc khủng hoảng y tế toàn cầu và dự báo đến năm 2050 chi phí do kháng kháng sinh trên toàn cầu lên tới 100 nghìn tỷ USD và gây ra khoảng 10 triệu ca tử vong mỗi năm, con số này cao hơn số người tử vong vì ung thư, tiểu đường, hay tai nạn giao thông [104].

Do đó, cần có những nghiên cứu toàn diện để đề xuất các biện pháp quản lý việc sử dụng kháng sinh một cách hợp lý và xây dựng các công nghệ xử lý hiệu quả nhằm giảm thiểu nguy cơ phát tán và tích tụ kháng sinh trong môi trường.

1.2. Giới thiệu về kháng sinh TC

1.2.1. Kháng sinh TC

Kháng sinh TCs, là nhóm kháng sinh lớn thứ hai trên toàn thế giới. TCs có phổ hoạt động rộng, chất lượng cao và giá thành thấp, do đó, TCs là một trong những loại kháng sinh chính dùng để điều trị cho người, kiểm soát bệnh ở động vật và làm phụ gia thức ăn chăn nuôi [59,156]. Hiện nay, nhóm kháng sinh TCs điển hình bao gồm TC, oxytetracycline (OTC), chlortetracycline (CTC) và doxycycline (DC).



Hình 1.1. Cấu trúc hóa học và giá trị pKa của TC [34].

TC có công thức phân tử là C₂₂H₂₄N₂O₈. Nhiệt độ nóng chảy khoảng 170-173 °C. Chủ yếu bao gồm bốn vòng cacbon, trong đó có nhóm dimethylamino (N(CH₃)₂), nhóm acylamino (CONH₂), nhóm phenolic hydroxyl (C-OH), nhóm xeton (C=O) và nhóm enol liên hợp hệ thống liên kết đôi cùng một lúc. TC là một loại axit yếu, có bốn dạng trong dung dịch nước. Khi độ pH nhỏ hơn 3,3, nhóm dimethylamino trong cấu trúc phân tử TC được proton hóa, chủ yếu là sự hiện diện của cation TC⁺ nên mang điện tích dương. Khi giá trị pH là 3,3–7,7, các phân tử TC trong nhóm xeton phenolic bị mất proton, tạo ion lưỡng cực (dương, âm). Khi giá trị pH lớn hơn 7,7, các phân tử TC ở dạng anion TC⁻ hoặc anion hóa trị TC²⁻.

1.2.2. Thực trạng sử dụng kháng sinh TC

TC là một trong những loại kháng sinh được sử dụng phổ biến nhất trên thế giới. Nó có hoạt tính phổ rộng chống lại các bệnh nhiễm trùng do vi khuẩn khác nhau, làm cho nó có hiệu quả trong trị liệu cho con người và thuốc thú y [20]. Theo báo cáo

của Kovalakova và cộng sự, việc sử dụng kháng sinh thường cao hơn ở các nước có thu nhập cao, tuy nhiên, mức sử dụng lớn nhất xảy ra ở các nước như Ấn Độ và Brazil, Trung Quốc [74]. Trong đó, ở Trung Quốc, dân số vào khoảng 1,393 tỷ người, với tốc độ tăng trưởng 0,5% mỗi năm, TC được xếp hạng là loại kháng sinh được sử dụng rộng rãi nhất [8,124]. Bên cạnh đó, ở Đức, liên quan đến các loại thuốc được sử dụng cho động vật được nuôi để giết mổ, người ta xác định rằng TC là loại kháng sinh được sử dụng nhiều nhất tại 57 trang trại lớn nhất cả nước [99]. Ở Thổ Nhĩ Kỳ, TC chiếm 33% tổng lượng kháng sinh được sử dụng cho sản xuất gia cầm, gia súc và lợn [147]. Ở Hoa Kỳ, việc sử dụng kháng sinh làm chất phụ gia thực phẩm và động vật đã tăng 80 lần trong 40 năm và một lần nữa, TC đại diện cho nhóm chính của các loại kháng sinh này, với mức tiêu thụ hàng năm ước tính vào khoảng 3.200 tấn [70].

Do được sử dụng phổ biến, việc xả thải TC ra môi trường ngày càng tăng. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng hầu hết TC (lên đến 75%) mà con người và gia súc tiêu thụ đều được bài tiết dưới dạng không hoạt động qua phân và nước tiểu, dẫn đến nồng độ TC cao trong môi trường nước [113]. TC được bài tiết từ nhiều nguồn đầu vào khác nhau (con người, gia súc, cá, v.v.) qua nước tiểu và phân dưới dạng hợp chất gốc, chất chuyển hóa có hoạt tính hoặc kết hợp cả hai. Chất thải của con người chủ yếu đến nhà máy xử lý nước thải thông qua mạng lưới cống rãnh, trong khi một phần chất thải của gia súc đến các nhà máy xử lý nước thải gần đó và phần còn lại có thể gây ô nhiễm đất, nước mặt và nước ngầm thông qua quá trình rửa trôi hoặc chảy tràn [156]. Bên cạnh đó, các chất kích thích tăng trưởng được sử dụng trong nuôi trồng thủy sản và chất thải do cá thải ra làm ô nhiễm nước mặt [56]. Không chỉ vậy, TC còn được phát hiện trong nước uống hoặc các nguồn nước uống, có thể là do ô nhiễm môi trường tiềm ẩn, lạm dụng kháng sinh hoặc xử lý không đúng cách [61,76]. Nước ngọt bề mặt là nguồn nước uống chính và mức độ ô nhiễm của nước ngọt bề mặt ảnh hưởng đến chất lượng cuối cùng của nước uống [15]. Trong một nghiên cứu của Li và cộng sự, không tìm thấy TC trong nước máy từ Thượng Hải mà chỉ có OTC, trung bình: 0,6 ng/L được phát hiện trong nước máy từ Hồng Kông, Trung Quốc [83]. Ở Hàn Quốc, kháng sinh (10–67 ng/L) thường được tìm thấy trong nguồn nước,

nhưng TCs không được phát hiện trong nước máy [83]. TC (tối đa: 11,2 ng/L), OTC (19,0 ng/L) và DXC (56,1 ng/L) được tìm thấy trong các nguồn nước uống ở hạ lưu sông Dương Tử [146]. Nồng độ TCs tương đối cao (phạm vi: 68,6–632,0; trung bình: 17,3 ng/L) được phát hiện trong các nguồn nước uống từ lưu vực sông Hoài Hà [146]. Tại Việt Nam, việc lạm dụng kháng sinh ngày càng phổ biến, chủ yếu dùng cho nông nghiệp, chăn nuôi và thú y, số còn lại là dùng cho con người; do vậy, nhiều dư lượng kháng sinh được thải ra môi trường, trong đó có TCs. Cụ thể, trong một nghiên cứu phân tích mẫu nước sông tại khu vực Hà Nội đã phát hiện được nhiều loại kháng sinh, trong đó, OTC và TC được phát hiện với nồng độ từ giới hạn phát hiện đến 635 ng/L, các loại kháng sinh khác được phát hiện với nồng độ trung bình lớn hơn 100 ng/L [139]. Nguyên nhân gây ra ô nhiễm TCs một phần do các nhà máy xử lý nước thải đô thị truyền thống (xử lý sinh học, chẳng hạn như bùn hoạt tính) thường không có khả năng phân hủy TC và dẫn đến xả thải vào nguồn nước. Ví dụ, tỷ lệ loại bỏ kháng sinh khỏi các ao ổn định chất thải ở Kumasi, Ghana cao nhất cũng chỉ đạt 89% [12]. Nhà máy xử lý nước thải sinh học đô thị ở Thổ Nhĩ Kỳ có tỷ lệ loại bỏ TC rất thấp (chỉ 39,4%) [134]. Ngược lại, một phần khác của nguồn nước không bị ô nhiễm TCs, điều này được cho là nhờ một số công nghệ tiên tiến, chẳng hạn như oxy hóa các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước bằng ozon hoặc sử dụng than hoạt tính để hấp phụ kháng sinh [83]. Ví dụ, ở Việt Nam, Phạm Trung Thế và cộng sự xử lý kháng sinh TC bằng phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính có nguồn gốc từ lục bình đạt dung lượng hấp phụ cực đại là 108.2 mg/g ở 90 phút [2], hay Bùi Xuân Thành và các cộng sự sử dụng công nghệ Sponge-MBR kết hợp ozone hóa loại bỏ kháng sinh trong nước thải y tế, đạt hiệu suất loại bỏ lên đến 100% đối với kháng sinh TC, các chỉ số xử lý như chất hữu cơ COD đều đạt khoảng 90-95% [21]. Tuy nhiên, đây là phương pháp xử lý đòi hỏi diện tích xử lý lớn, thời gian xử lý rất lâu. Một số nghiên cứu xử lý dư lượng kháng sinh bằng kỹ thuật oxy hoá nâng cao sử dụng xúc tác quang hoá cũng đã được tiến hành tại Việt Nam, trong đó có các nhóm nghiên cứu tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh và Phòng thí nghiệm Hoá Môi trường, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc

gia Hà Nội. Mặc dù phương pháp xúc tác quang hoá thân thiện với môi trường, có hiệu quả xử lý cao, nó lại đòi hỏi thời gian xử lý lâu và thường cho hiệu quả cao khi nồng độ các chất ô nhiễm thấp, gặp khó khăn trong ứng dụng để xử lý nước thải thực tế. Vì vậy, nghiên cứu các công nghệ tiên tiến để loại bỏ kháng sinh nói chung và TC nói riêng trong môi trường với hiệu suất cao, thời gian xử lý nhanh, chi phí phù hợp là việc là một cách tiếp cận có ý nghĩa khoa học, có tính cấp thiết và thực tế lớn.

1.3. Các phương pháp xử lý TC trong nước

Trong khoảng một thập kỷ vừa qua, lĩnh vực nghiên cứu về loại bỏ các hợp chất dược phẩm khỏi nước thải ngày càng phát triển mạnh mẽ, với nhiều công trình nhằm tìm kiếm các phương pháp hiệu quả và bền vững. Nguyên nhân chính dẫn đến sự quan tâm này là những hạn chế vốn có của các hệ thống xử lý nước thải truyền thống, vốn được thiết kế chủ yếu để loại bỏ các chất rắn lơ lửng, chất hữu cơ dễ phân hủy và các chất dinh dưỡng, nhưng không đủ khả năng để xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như dược phẩm và kháng sinh. Do đó, nhiều loại chất ô nhiễm mới nổi có khả năng tồn tại trong nước thải sau khi xử lý, từ đó xâm nhập vào môi trường nước tự nhiên và tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng đến đa dạng sinh học, hệ sinh thái và sức khỏe con người [141].

Những hạn chế này đã thúc đẩy sự phát triển của các công nghệ xử lý tiên tiến, bao gồm các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học, nhằm giảm thiểu nồng độ dược phẩm trong nước thải và hạn chế nguy cơ hình thành vi khuẩn kháng thuốc. Trong số đó, các phương pháp như hấp phụ, oxi hóa Fenton, quang xúc tác và kích hoạt PS là những phương pháp đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong việc loại bỏ dư lượng kháng sinh ra trong nước. Nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy rằng việc áp dụng các phương pháp xử lý hiện đại có thể nâng cao hiệu quả loại bỏ các hợp chất khó phân hủy, góp phần bảo vệ chất lượng nước và giảm thiểu tác động lâu dài đến môi trường [141].

1.3.1. Phương pháp sinh học

Phương pháp xử lý sinh học là một trong những phương pháp được sử dụng để phân hủy các chất hữu cơ trong nước bằng các vi sinh vật trong điều kiện hiếu khí,

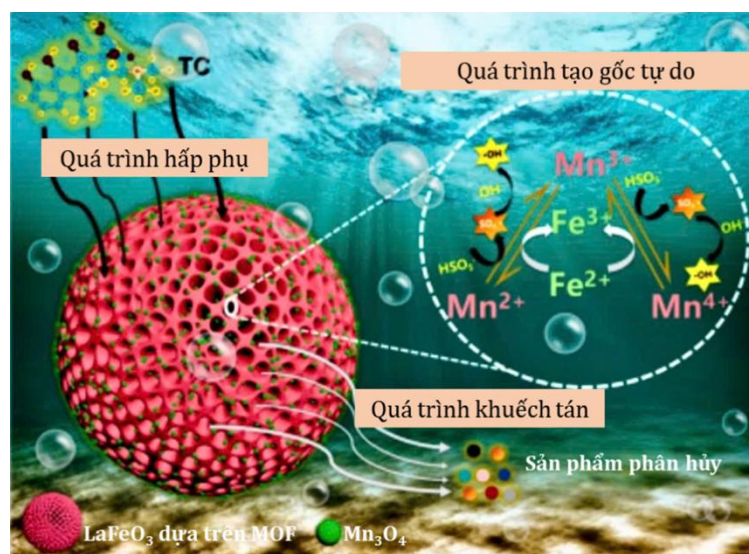
yếm khí và kỵ khí. Hiện nay, quá trình liên quan đến sự phân hủy sinh học của TC đã thu hút ngày càng nhiều sự chú ý vì tính đơn giản, hiệu quả và chi phí thấp [27], với vai trò là các vi sinh vật [161], nấm [78]. Tuy nhiên, phương pháp sinh học dựa trên vi sinh vật không mang lại hiệu quả cao đối với xử lý kháng sinh, đặc biệt là TC, do các phân tử TC có thể ức chế sự phát triển của vi sinh vật [123]. Vì vậy, đã có nhiều nghiên cứu nâng cao hiệu quả của phương pháp sinh học dựa trên các kỹ thuật tiền xử lý hoặc kết hợp với các phương pháp khác. Ví dụ, Belkheiri và cộng sự (2015) đã tìm cách tăng khả năng phân hủy sinh học của TC bằng tiền xử lý điện hoá. Trong thí nghiệm này, nhóm tác giả sử dụng điện cực biến tính niken cùng buồng phản ứng dòng chảy, trong đó các điều kiện tối ưu bao gồm: nồng độ ban đầu của TC là 100 mg/L, điện thế 0,45 V, và tốc độ dòng chảy trong khoảng 1–6 mL/phút, cho thấy TC gần như được chuyển hóa hoàn toàn ở cả tốc độ dòng thấp và cao sau quá trình oxi hóa, đạt được mục tiêu chính là tạo ra các sản phẩm trung gian có thể được vi sinh vật hấp thụ; tuy nhiên, mức độ khoáng hóa vẫn thấp, không vượt quá 31% [16].

Vì vậy, có thể khẳng định rằng các phương pháp xử lý sinh học không phải là giải pháp hiệu quả hoặc nhanh chóng nhất để xử lý dư lượng kháng sinh trong nước, do các tác nhân chính của quá trình xử lý như vi sinh vật dễ bị ức chế bởi kháng sinh. Do đó, các phương pháp xử lý sinh học khó có thể được xem là lựa chọn tối ưu cho việc xử lý TC trong môi trường.

1.3.2. Phương pháp vật lý

1.3.2.1. Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ được xem là một trong những phương pháp hiệu quả và phổ biến nhất để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước, chẳng hạn như TC, nhờ vào các ưu điểm nổi bật của nó, bao gồm hiệu quả xử lý cao, chi phí tương đối thấp, đồng thời khả năng hoạt động không bị ảnh hưởng nhiều bởi sự hiện diện của các chất độc hại trong nước [69]. Tuy nhiên, hiệu quả của quá trình hấp phụ phụ thuộc mạnh mẽ vào loại vật liệu sử dụng, đặc tính của chất ô nhiễm và thành phần có trong nước thải. Các yếu tố quyết định bao gồm nguồn gốc và cấu trúc của vật liệu hấp phụ, diện tích bề mặt riêng, đường kính lỗ mao quản... [132].



Hình 1.2. Phương pháp hấp phụ xử lý kháng sinh trong môi trường nước [79].

Đã có rất nhiều vật liệu hấp phụ được phát triển để loại bỏ TC, chẳng hạn như nanocomposite trên nền graphene oxide/ZnO từ tính [116]; than sinh học xốp dựa trên bùn được phẩm được kích hoạt bằng NaOH [89]; than sinh học chứa oxit Fe/Mn [170]; tinh thể nano oxit đồng bát diện [145]. Trong số các vật liệu hấp phụ đã được nghiên cứu, than sinh học (biochar) nổi bật nhờ khả năng hấp phụ cao, được lý giải bởi cấu trúc xốp đặc trưng và sự phong phú của các nhóm chức bề mặt [152]. Nhằm đạt hiệu quả hấp phụ tối ưu đồng thời giảm chi phí, nhiều nghiên cứu hiện nay đang tìm kiếm các giải pháp thay thế cho các chất hấp phụ thương mại, sử dụng các loại sinh khối giá rẻ, bao gồm các nguồn hữu cơ dư thừa từ nông nghiệp, công nghiệp, rừng và các nguồn hữu cơ khác.

Tuy nhiên, nhược điểm cố hữu của phương pháp hấp phụ là không xử lý triệt để các chất ô nhiễm mà chỉ chuyển từ pha lỏng/khí lên pha rắn, có nguy cơ gây ô nhiễm thứ cấp nếu không có biện pháp xử lý bổ sung. Bên cạnh đó, việc quản lý, tái sinh, tái sử dụng các vật liệu hấp phụ sau khi xử lý chất ô nhiễm cũng đặt ra những thách thức lớn về môi trường và kinh tế.

1.3.2.2. Phương pháp lọc màng

Lọc màng là một phương pháp xử lý an toàn và hiệu quả, được nghiên cứu rộng rãi, hướng tới mục tiêu không phát thải và không cần sử dụng thêm các hóa chất độc hại. Phương pháp lọc màng có các ưu điểm như hiệu suất cao, phạm vi ứng dụng

rộng rãi và dễ vận hành. Các quá trình lọc màng thông thường bao gồm màng vi lọc, siêu lọc, lọc nano và thẩm thấu ngược. Trong đó, màng lọc nano và màng thẩm thấu ngược có kích thước lỗ nhỏ hơn, với kích thước lỗ và giới hạn khối lượng phân tử lần lượt là 0,001–0,008 μm và $< 0,001 \mu\text{m}$, giúp ngăn chặn và loại bỏ các chất ô nhiễm kháng sinh trong nước hiệu quả hơn. Vì vậy, các nghiên cứu xử lý kháng sinh trong nước thường tập trung vào màng lọc nano và màng thẩm thấu ngược. Mặc dù lọc màng có hiệu quả cao trong xử lý kháng sinh, nhưng hiệu suất xử lý phụ thuộc vào loại kháng sinh và pH của dung dịch. Sự thay đổi pH có thể ảnh hưởng đến mức độ proton hóa của nhóm amin có trong kháng sinh, cường độ điện tích bề mặt màng, cũng như trạng thái tồn tại của phân tử kháng sinh [62]. Ngoài ra, các công nghệ lọc màng chỉ tách hoặc giữ lại kháng sinh mà không phân hủy chúng. Do đó, các hợp chất này vẫn tồn tại dưới dạng bùn, gây nguy cơ ô nhiễm thứ cấp. Vì vậy, ngày nay, các quy trình xử lý bằng công nghệ lọc màng thường được kết hợp với các quy trình khác như xử lý hóa học hoặc xử lý sinh học để tăng hiệu quả loại bỏ kháng sinh và các chất hữu cơ khó phân hủy.

1.3.3. Phương pháp oxi hoá nâng cao

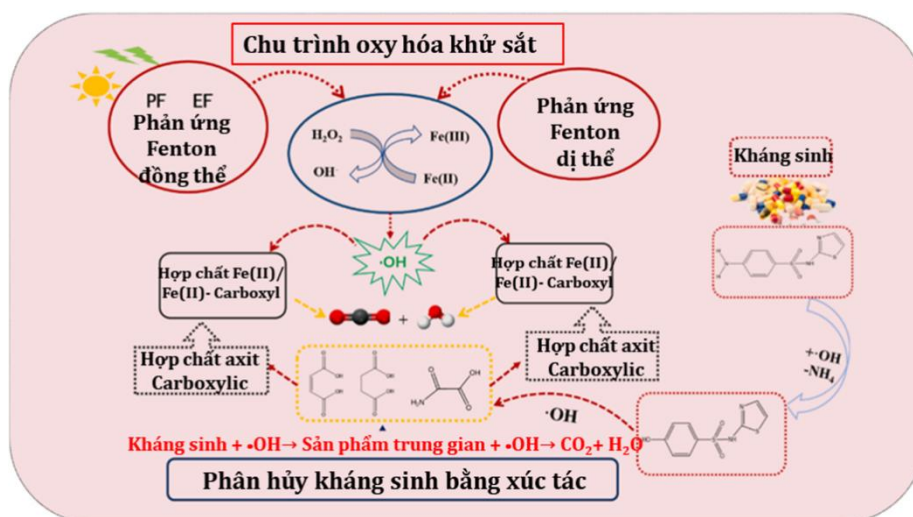
Phương pháp oxi hóa nâng cao (AOPs) chủ yếu dựa trên việc tạo ra các gốc tự do hoạt động có tính oxi hóa mạnh, chẳng hạn như gốc hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$), hydroperoxyl ($\text{HOO}^\bullet$) và gốc sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) [62]. Các gốc tự do này có thể khoáng hóa hoàn toàn TC hoặc chuyển hóa chúng thành các hợp chất nhỏ hơn, ít độc và dễ phân hủy sinh học, và cuối cùng là các chất vô hại là H_2O và CO_2 . Các phương pháp AOPs ngày càng được ứng dụng nhiều trong xử lý nước thải chứa các chất ô nhiễm hữu cơ, trong đó có TC. Trong số các phương pháp AOPs, những phương pháp như oxi hóa Fenton, quang xúc tác, và kích hoạt persulfate (PS) đã chứng minh hiệu quả vượt trội trong việc xử lý TC. Các phương pháp này sẽ được trình bày cụ thể trong phần tiếp theo.

1.3.3.1. Phương pháp oxi hóa Fenton

Phản ứng Fenton lần đầu được phát hiện vào năm 1894 bởi nhà hóa học người Anh, Fenton, khi ông nhận thấy rằng các chất hữu cơ có thể bị oxi hóa nhanh chóng thành các hợp chất vô cơ trong dung dịch chứa ion sắt (Fe^{2+}) và H_2O_2 . Hỗn hợp này

được gọi là thuốc thử Fenton, là một chất oxi hóa mạnh, có khả năng phân hủy hiệu quả nhiều chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong nước, chẳng hạn như phenol và các loại kháng sinh. Nhờ hiệu suất loại bỏ cao, khả năng oxi hóa gần như hoàn toàn và hạn chế ô nhiễm thứ cấp, phản ứng Fenton đã trở thành một trong những phương pháp hiệu quả nhất để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ, đặc biệt là những hợp chất khó phân hủy [166,47].

Kể từ khi được phát hiện, phản ứng Fenton đã thu hút sự quan tâm rộng rãi và trở thành chủ đề của nhiều công trình nghiên cứu về cơ chế và ứng dụng. Phản ứng Fenton dựa trên chu trình oxi hóa – khử của cặp $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong sự hiện diện của H_2O_2 để tạo ra các gốc $\text{HO}^\bullet$ và $\text{HOO}^\bullet$. Trong đó, gốc $\text{HO}^\bullet$ đặc biệt quan trọng nhờ khả năng oxi hóa mạnh, với thế oxi hóa khử tiêu chuẩn ước tính trong khoảng 2,0–2,8 V, xếp vào nhóm các chất oxi hóa mạnh nhất, tương đương flo và ozon [41]. Phản ứng Fenton được quan tâm nhờ tốc độ phản ứng nhanh giữa Fe^{2+} và H_2O_2 , chi phí hóa chất thấp và khả năng vận hành ở điều kiện nhiệt độ, áp suất môi trường. Hệ thống này có thể được áp dụng như bước xử lý sơ bộ trong các nhà máy xử lý nước thải, thúc đẩy quá trình oxi hóa các chất ô nhiễm hữu cơ thành các sản phẩm trung gian, sau đó được khoáng hóa thành các sản phẩm cuối an toàn như CO_2 , H_2O và muối vô cơ [5].



Hình 1.3. Sơ đồ phản ứng Fenton được sử dụng để xử lý kháng sinh trong môi trường nước [66].

Mặc dù được đánh giá là một trong những phương pháp oxi hóa nâng cao (AOPs) rất hiệu quả, phản ứng Fenton cũng tồn tại những hạn chế không nhỏ: Quá trình này phức tạp, được kích hoạt bởi gốc $\text{HO}^\bullet$ - tác nhân quyết định khả năng phân hủy chất ô nhiễm. Khoảng pH tối ưu rất hẹp (2,8–3,0), trong đó $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ chủ yếu tồn tại ở dạng ion hoặc $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, thúc đẩy chu trình xúc tác tạo $\text{HO}^\bullet$ và $\text{HOO}^\bullet$ từ H_2O_2 . Khi $\text{pH} > 4,0$, Fe^{3+} chuyển thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa, làm giảm nhanh nồng độ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ hòa tan, dẫn đến giảm hiệu suất tạo gốc $\text{HO}^\bullet$ và hiệu quả quá trình. Ngoài ra, hệ Fenton đồng thể yêu cầu môi trường axit ($\text{pH} \sim 3$) để tránh kết tủa sắt, do đó cần tiêu tốn nhiều axit/kiềm để điều chỉnh pH trước và sau phản ứng, gây tốn kém và khó thu hồi xúc tác và gây ô nhiễm môi trường thứ cấp. Vì vậy, việc phát triển các hệ Fenton dị thể hoặc hệ có thể hoạt động ở pH trung tính/bazơ yếu đã trở thành hướng nghiên cứu được quan tâm trong quá trình này [66].

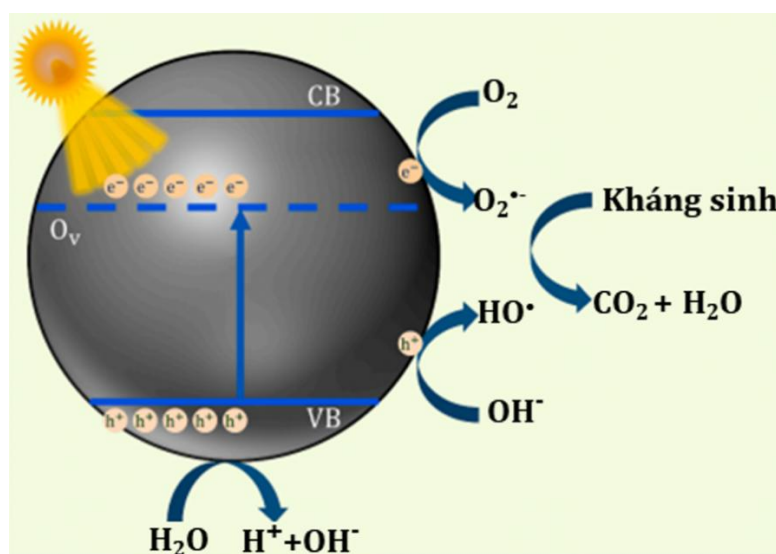
1.3.3.2. Phương pháp quang xúc tác

Trong các phương pháp oxi hóa nâng cao, quang xúc tác được xem là một kỹ thuật xử lý hiệu quả và được ứng dụng rộng rãi để loại bỏ các hợp chất hữu cơ. Theo Rueda-Marquez và cộng sự (2020), "quang xúc tác" được định nghĩa là phản ứng hóa học được khởi phát bởi sự hấp thụ photon của chất xúc tác quang [120]. Nhờ khả năng tận dụng nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời dồi dào cùng với việc ứng dụng các vật liệu bán dẫn khác nhau để nâng cao hiệu suất, quang xúc tác đã trở thành một phương pháp đầy tiềm năng và hiệu quả trong việc loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ khỏi nước thải.

Quá trình quang xúc tác thường diễn ra qua năm giai đoạn chính: (i) các chất ô nhiễm di chuyển đến bề mặt chất xúc tác quang; (ii) các chất ô nhiễm được hấp phụ lên bề mặt; (iii) các phân tử đã hấp phụ được kích hoạt bởi photon, khởi đầu quá trình phân hủy; (iv) các sản phẩm phản ứng được giải hấp; và (v) các sản phẩm này được tách khỏi bề mặt chất xúc tác [25]. Dựa trên trạng thái pha của chất xúc tác và chất phản ứng, các phản ứng quang xúc tác được chia thành hai loại chính: quang xúc tác đồng thể và quang xúc tác dị thể. Hiệu suất quang xúc tác chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố, bao gồm bản chất và liều lượng chất xúc tác, nồng độ chất ô nhiễm ban đầu,

đặc điểm nguồn sáng, điều kiện môi trường như pH và nhiệt độ, sự hiện diện của chất khử, cũng như loại nền phản ứng [25].

Quang xúc tác mang lại khả năng xử lý chất ô nhiễm tuyệt vời với nhiều ưu điểm nổi bật như hoạt tính quang cao, độ ổn định và độ bền tốt, chi phí và độc tính thấp, không tạo ra ô nhiễm thứ cấp, đồng thời có khả năng tách và tái sử dụng dễ dàng để khoáng hóa hoàn toàn các chất ô nhiễm [160]. Tuy nhiên, phương pháp quang xúc tác vẫn gặp phải những hạn chế do đặc tính vốn có của vật liệu và sự phụ thuộc mạnh vào điều kiện vận hành. Điều này khiến việc chỉ sử dụng quang xúc tác để loại bỏ chất ô nhiễm thường đòi hỏi thời gian xử lý kéo dài, làm giảm tính khả thi trong các ứng dụng thực tiễn.



Hình 1.4. Phương pháp quang xúc tác xử lý kháng sinh trong nước [127].

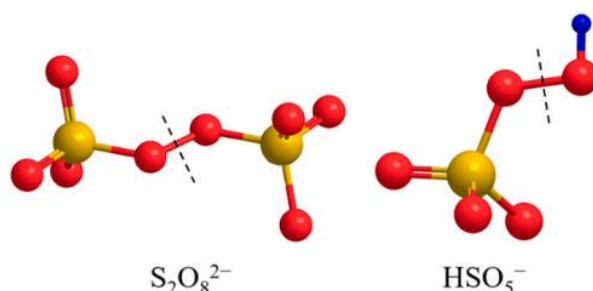
1.3.3.3. Phương pháp kích hoạt PS

1.3.3.3.1 Khái quát về phương pháp kích hoạt PS

Trong những thập kỷ gần đây, công nghệ xử lý nước đã đạt được sự phát triển nhanh chóng. Đặc biệt, các quá trình AOPs đã được áp dụng để phân hủy, khoáng hóa hoàn toàn hoặc xử lý sơ bộ các chất ô nhiễm hữu cơ phức tạp và khó phân hủy. So với các phương pháp xử lý nước truyền thống, công nghệ oxi hóa nâng cao có những ưu điểm rõ ràng về khả năng oxi hóa mạnh, tốc độ phản ứng nhanh, vận hành đơn giản, phạm vi ứng dụng rộng, hiệu quả xử lý cao, ít ô nhiễm thứ cấp, tốc độ khoáng hóa cao, thiết bị và ứng dụng quy mô lớn. AOPs dựa vào các gốc tự do để

phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ. Trong số đó, gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ đã thu hút ngày càng nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu do các đặc tính độc đáo của chúng trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ [102,153]. So với $\text{HO}^{\cdot}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ có thể oxi hóa khử cao hơn, khoảng (2,5–3,1 V), trong khi thế oxi hóa khử của $\text{HO}^{\cdot}$ lần lượt là 2,7 V và 1,8 V trong điều kiện axit và kiềm. Ngoài ra, thời gian bán hủy của $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (30–40 μs) dài hơn 1000 lần so với $\text{HO}^{\cdot}$ (20 ns) [60]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ cũng phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ hiệu quả hơn $\text{HO}^{\cdot}$, do tính chọn lọc cao hơn đối với các phản ứng truyền electron, mang lại cho $\text{SO}_4^{\cdot-}$ lợi thế lớn hơn trong việc khoáng hóa nhiều loại chất ô nhiễm hữu cơ [6]. Do đó, AOPs dựa trên $\text{SO}_4^{\cdot-}$ sẽ có hiệu suất oxi hóa và ứng dụng tốt hơn so với AOPs dựa trên $\text{HO}^{\cdot}$.

PS là chất oxi hóa hòa tan trong nước, không gây ô nhiễm, an toàn và ổn định, có thể dễ dàng vận chuyển và lưu trữ cũng như có thể được chia thành peroxydisulfate (PDS) và peroxymonosulfate (PMS). PDS và PMS là hai chất thường được sử dụng trong phương pháp kích hoạt PS.



Hình 1.5. Cấu trúc phân tử của PDS, PMS.

Trong hình 1.5, quả cầu màu vàng biểu diễn nguyên tử lưu huỳnh, quả cầu màu đỏ là nguyên tử oxy, quả cầu màu xanh là hydro. Đường nét đứt biểu thị vị trí phân tách của liên kết O–O để hình thành các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$.

Bảng 1.1. So sánh cấu trúc và tính chất của PDS và PMS [52,80].

Viết tắt	PMS	PDS
Dạng hóa học	HSO_5^-	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Nguồn	$2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Cấu trúc	Bất đối xứng	Đối xứng

Viết tắt	PMS	PDS
Độ dài liên kết	1,46 Å	1,497 Å
Năng lượng liên kết	377 kJ/mol	140 kJ/mol
Thế oxi hóa khử	1,4V	2,01V
Độ kích hoạt	Tương đối dễ dàng	Dễ dàng
Độ ổn định	Thấp hơn	Cao hơn
Chi phí kích hoạt	Cao	Thấp

PDS thường được dùng dưới dạng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (thường được gọi chung là persulfate - PS) hoặc là các chất khơi mào phổ biến trong tổng hợp polyme, ở điều kiện thường, các muối trên đều tồn tại ở trạng thái rắn, tinh thể màu trắng và tương đối bền vững, trong khi đó PMS thường được dùng ở dạng muối ba oxone ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). Cả PMS và PDS đều là chất oxi hóa mạnh, nhưng tốc độ phản ứng trực tiếp của chúng với hầu hết các chất gây ô nhiễm rất thấp. Do đó, cần phải kích hoạt chúng thông qua các cách thích hợp để kích hoạt nó tạo ra các gốc tự do oxi hóa mạnh để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ một cách nhanh chóng và hiệu quả [86].

Trong việc lựa chọn giữa PDS và PMS cho phản ứng kích hoạt persulfate (PS), PDS thường được ưa chuộng hơn do một số ưu điểm nổi bật (Bảng 1.1). PDS có độ bền nhiệt cao hơn PMS, giúp duy trì hiệu quả xử lý trong điều kiện nhiệt độ môi trường đa dạng [52]. Ngoài ra, PDS có tính ổn định cao hơn PMS trong các môi trường pH khác nhau, PMS chỉ ổn định nhất khi pH của dung dịch nhỏ hơn 6 và bằng 12. Khi pH bằng 9, độ ổn định là kém nhất và nồng độ HSO_5^- và SO_5^{2-} trong dung dịch gần như bằng nhau, điều đó sẽ ảnh hưởng tới hiệu suất quá trình phân hủy chất ô nhiễm [86]. Hơn nữa, PDS ít bị ảnh hưởng bởi sự hiện diện của các ion kim loại trong nước, giúp duy trì hiệu quả kích hoạt trong nhiều điều kiện khác nhau [80]. Mặc dù PMS có khả năng tạo kích hoạt dễ dàng, phản ứng phân hủy các chất ô nhiễm nhanh hơn so với PDS, nhưng khả năng khoáng hóa thấp hơn so với PDS. Ví dụ, trong cùng một điều kiện, loại bỏ TC bằng kích hoạt PMS đạt tỷ lệ loại bỏ tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC) chỉ đạt 11,18% trong khi đó với PDS khoáng hóa TC hiệu quả

hơn và đạt được khả năng loại bỏ TOC là 72,21% [65]. Do đó, PDS chính được lựa chọn để nghiên cứu trong đề tài này bởi sự tối ưu cho các ứng dụng xử lý ô nhiễm đòi hỏi hiệu quả triệt để và bền vững.

1.3.3.3.2. Các con đường và cơ chế kích hoạt persulfate

Hiện nay, quá trình kích hoạt persulfate (PS) được chia thành 3 phương pháp chính: vật lý, hóa học và kết hợp, bao gồm: nhiệt, vi sóng, siêu âm, bazơ, quang kích hoạt, điện hóa, xúc tác đồng thể (ion kim loại chuyển tiếp) và xúc tác dị thể. Mỗi phương pháp đều có những ưu, nhược điểm riêng, được trình bày trong Bảng 1.2 [26].

Trong số các phương pháp này, phương pháp kích hoạt PS sử dụng chất xúc tác dị thể ngày càng được quan tâm do khả năng kích hoạt PS cao và giảm thiểu sự rò rỉ của các ion kim loại. Tuy nhiên, phương pháp này cũng tồn tại một số nhược điểm cần khắc phục chẳng hạn như chi phí sản xuất xúc tác còn cao và sự tồn dư của ion SO_4^- trong nước. Chi tiết ưu, nhược điểm của phương pháp kích hoạt PS bằng xúc tác dị thể được trình bày trong phần tiếp theo.

Bảng 1.2. Ưu, nhược điểm của các phương pháp kích hoạt PS.

Phương pháp kích hoạt	Ưu điểm	Nhược điểm
Kích hoạt nhiệt	Đơn giản, tiện lợi, ứng dụng rộng rãi	Hiệu suất hạn chế, thời gian phản ứng dài, chi phí cao
Kích hoạt vi sóng	Đơn giản, tiết kiệm năng lượng	Thiết bị đắt tiền, gây hại cho con người
Kích hoạt kiềm	Đơn giản, tiện lợi, tiêu thụ năng lượng thấp	Ảnh hưởng đến pH môi trường, hiệu suất thấp, dễ ăn mòn thiết bị
Kích hoạt siêu âm	Thân thiện với môi trường	Độ bền kém, Hiệu quả hạn chế đối với chất ô nhiễm với độ màu cao
Kích hoạt quang học	An toàn, thời gian phản ứng ngắn, tiết kiệm chi phí	Hiệu quả hạn chế đối với chất ô nhiễm có độ màu cao

Phương pháp kích hoạt	Ưu điểm	Nhược điểm
Kích hoạt điện hóa	Hiệu suất cao, khả năng ứng dụng rộng	Tiêu thụ năng lượng lớn
Kích hoạt xúc tác đồng thể	Hiệu suất cao	Gây ô nhiễm thứ cấp, có hại cho con người
Kích hoạt bằng xúc tác dị thể	Hiệu suất cao, ít rò rỉ kim loại, dễ kết hợp với phương pháp khác	Chi phí sản xuất xúc tác cao, khó thu hồi xúc tác

1.3.3.3.3. Ưu, nhược điểm của phương pháp kích hoạt PS bằng xúc tác dị thể

Trong những năm gần đây, phương pháp kích hoạt persulfate đang là trọng tâm nghiên cứu như một giải pháp xử lý nước thải thực tế với mong muốn cải thiện hiệu quả xử lý tổng thể, tiết kiệm năng lượng, giảm thời gian và chi phí. Các nhà nghiên cứu phát hiện ra rằng phương pháp kích hoạt persulfate có thể oxi hóa đồng thời các chất hữu cơ khó phân hủy và nitơ amoniac, vượt trội hơn so với AOPs dựa trên gốc $\text{HO}^\bullet$ truyền thống, vốn không thể loại bỏ NH_4^+ . Bên cạnh đó, phương pháp này còn có ưu điểm về thời gian xử lý ngắn và lượng hóa chất sử dụng ít. Tuy nhiên, phương pháp kích hoạt PS cũng tiềm ẩn một số tác động tiêu cực đến môi trường nếu như không được xử lý tốt, chẳng hạn như sự tồn dư ion sulfate trong môi trường sau quá trình xử lý mặc dù độc tính của SO_4^{2-} thấp hơn nhiều so với các kim loại nặng và nhiều thành phần hoá học khác [143].

Ngoài ra, sự rò rỉ kim loại là một thách thức không thể bỏ qua khi ứng dụng các vật liệu kim loại. Cần có các thử nghiệm về chu kỳ xử lý và rò rỉ ion kim loại vào môi trường để đánh giá độ ổn định của chất xúc tác. Các nhà nghiên cứu nên ưu tiên phát triển và sử dụng các chất xúc tác mới dễ thu hồi và loại bỏ khỏi nước hơn sau khi phản ứng kết thúc. Sử dụng chất xúc tác có thể dễ dàng tách khỏi pha nước có thể giảm thiểu nguy cơ tích tụ hạt nano trong môi trường nước. Ví dụ, các chất xúc tác từ tính đã được chế tạo để tối ưu hóa các quy trình thu hồi vật liệu. Guo và cộng sự [51] đã tổng hợp các hạt Fe_3C bọc carbon giàu nitơ ($\text{Fe}_3\text{C}@\text{CN}$) trên nền carbon (CF),

được sử dụng để kích hoạt PMS và phân hủy bisphenol A. Đáng chú ý, phương pháp này không chỉ hạn chế quá trình rò rỉ kim loại mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho việc thu hồi nhanh chóng bằng nam châm. Jiang và cộng sự tổng hợp vật liệu nano dựa trên bột niken để kích hoạt PMS và ứng dụng chúng để phân hủy các chất ô nhiễm, giải quyết hiệu quả vấn đề khó khăn trong việc tái sử dụng vật liệu dạng bột [67].

Trong bối cảnh các phương pháp kích hoạt PS truyền thống còn tồn tại nhiều hạn chế, việc sử dụng xúc tác dị thể được xem là một hướng tiếp cận hiệu quả và bền vững. Trong số đó, ba nhóm vật liệu dị thể nổi bật là Metal–Organic Frameworks (MOFs), graphene khử (rGO) và spinel ferrite đang thu hút nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực xử lý nước thải.

1.4. Vật liệu spinel ferrite

1.4.1 Cấu trúc, tính chất

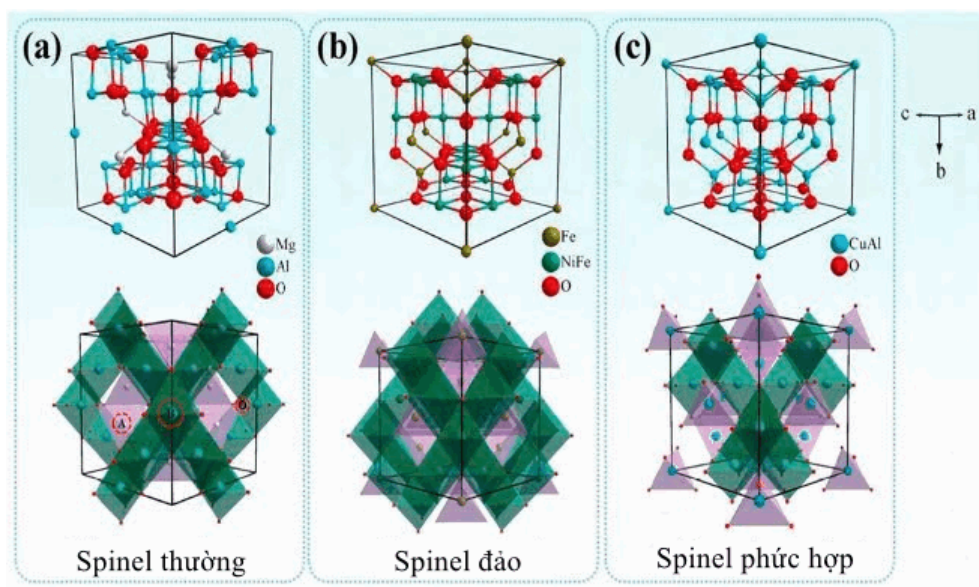
Trong những thập kỉ qua, các hạt nano từ tính đã thu hút nhiều sự chú ý của các nhà khoa học bởi các ứng dụng tiềm năng của chúng. Trong số các hạt nano từ tính, spinel ferrite đã được nghiên cứu rộng rãi do hiệu suất điện từ cao, tính ổn định hóa học tuyệt đối, độ cứng cơ học và tính dị hướng từ tinh thể khối cao. Spinel ferrite có công thức MFe_2O_4 , trong đó M là các kim loại chuyển tiếp, M và Fe là các cation kim loại và lần lượt chiếm cứ các nút mạng tứ diện và bát diện (Bảng 1.3, Hình 1.6). Các spinel ferrite bình thường, nghịch đảo và hỗn hợp được xây dựng dựa trên vị trí của các cation 2^+ và 3^+ [154].

Bảng 1.3. Phân loại spinel ferrite [18].

Loại	Vị trí của cation	Công thức	Ví dụ
Thông thường	- Cation 2^+ chiếm cứ nút mạng tứ diện.	MFe_2O_4	$ZnFe_2O_4$
	- Cation 3^+ chiếm cứ nút mạng bát diện.		

Nghịch đảo	- Một nửa cation 3^+ chiếm cứ		
	tất cả các nút mạng tứ diện		Fe_3O_4 ,
	- Cả cation 2^+ và 3^+ chiếm cứ	$\text{Fe}[\text{MFe}]\text{O}_4$	NiFe_2O_4
	các nút mạng bát diện.		
Hỗn hợp/phức	- Các cation 2^+ và 3^+ chiếm cứ		
	một cách ngẫu nhiên trên các	$[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x][\text{M}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$	MnFe_2O_4
	gốc tứ diện và bát diện.		

Chất xúc tác gốc kim loại đã được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng trong các hệ xúc tác dị thể nhờ khả năng nâng cao đáng kể hiệu suất phản ứng. Các chất xúc tác đạt được nhiều tiến bộ quan trọng trong hoạt hóa PS nhờ thành phần hóa học đơn giản, hoạt tính xúc tác cao, cấu trúc tinh thể ổn định và khả năng thu hồi dễ dàng. Nhờ tương tác mạnh giữa các ion kim loại, các hạt nano ferrite spinel và nanocomposite của chúng cho thấy hiệu quả hoạt hóa PS vượt trội, cao hơn đáng kể so với các chất xúc tác kim loại đơn lẻ. Ferrite có diện tích bề mặt riêng, độ bền hóa học, hình thái và kích thước phụ thuộc lớn vào phương pháp tổng hợp.



Hình 1.6. Cấu trúc của một số spinel ferrite.

1.4.2. Các phương pháp tổng hợp

Spinel là có cấu trúc tinh thể đặc biệt và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp và nghiên cứu khoa học. Để tổng hợp spinel, có một số phương

pháp chính đã được phát triển và ứng dụng. Dưới đây là một số phương pháp tổng hợp spinel phổ biến (Bảng 1.4):

Trong phòng thí nghiệm, các phương pháp tổng hợp spinel thường được lựa chọn dựa trên sự tiện lợi, khả năng kiểm soát các điều kiện phản ứng và chi phí hợp lý. Phương pháp sol-gel là một trong những phương pháp phổ biến, cho phép kiểm soát tốt kích thước hạt và cấu trúc tinh thể của spinel thông qua các bước hòa tan tiền chất, tạo gel và nung kết. Phương pháp đồng kết tủa cũng được sử dụng rộng rãi nhờ vào quy trình đơn giản, bao gồm kết tủa các ion kim loại từ dung dịch và nung kết tủa để thu được sản phẩm cuối cùng. Ngoài ra, phương pháp thủy nhiệt là một lựa chọn hiệu quả trong phòng thí nghiệm, cho phép tổng hợp spinel dưới điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, giúp kiểm soát tốt hình dạng và kích thước hạt.

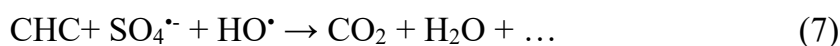
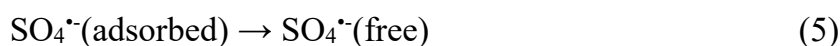
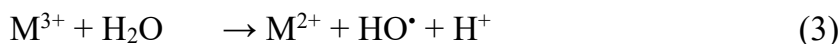
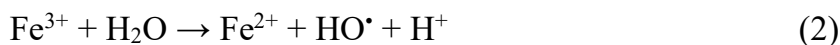
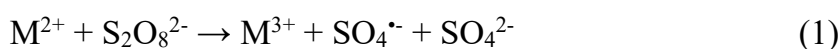
Bảng 1.4. So sánh các phương pháp tổng hợp spinel.

Phương pháp tổng hợp	Ưu điểm	Nhược điểm	TLTK
Phương pháp phản ứng ở trạng thái rắn	Quy trình đơn giản, không yêu cầu thiết bị phức tạp.	Kích thước hạt không đồng nhất, thời gian phản ứng dài, khó kiểm soát kích thước và hình dạng hạt.	[24,72,174]
Phương pháp sol-gel	Kích thước hạt nhỏ và đồng nhất, kiểm soát tốt cấu trúc và thành phần.	Quy trình phức tạp hơn, chi phí cao hơn.	[24,72,174]
Phương pháp thủy nhiệt	Sản phẩm có độ tinh khiết cao, kích thước hạt nhỏ và đồng nhất.	Cần thiết bị áp suất cao, quá trình phản ứng lâu.	[24,72,174]
Phương pháp đồng kết tủa	Quy trình đơn giản, kiểm soát tốt thành phần hóa học.	Khó kiểm soát kích thước hạt.	[24,72,174]
Phương pháp	Gia nhiệt nhanh, tiết kiệm	Cần thiết bị vi sóng	[24,72,174]

vi sóng năng lượng, sản phẩm có chuyên dụng.
kích thước hạt nhỏ và đồng
nhất.

1.4.3. Ưu nhược điểm của spinel trong quá trình kích hoạt PS

Gần đây, spinel đã được sử dụng rộng rãi để kích hoạt PS do có chứa các kim loại chuyển tiếp dễ dàng tham gia vào quá trình kích hoạt PS tạo ra các gốc tự do có tính oxi hóa mạnh, thúc đẩy nhanh quá trình xử lý chất ô nhiễm hữu cơ, có từ tính mạnh, độ bền hóa học cao giúp kéo dài tuổi thọ thuận lợi cho việc thu hồi tái sử dụng [26]. Phản ứng kích hoạt trong hệ thống MFe_2O_4/PS chủ yếu xảy ra trên bề mặt của các hạt nano MFe_2O_4 . Trong quá trình phản ứng, $SO_4^{\bullet-}$ và $HO^{\bullet}$ là những chất hoạt động chính, đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ. Hoạt động nổi bật của MFe_2O_4 là nhờ tác dụng hiệp đồng rõ rệt, có lợi cho sự phân hủy liên tục của PDS và tạo ra các gốc. Cơ chế ngắn gọn về kích hoạt PDS bằng MFe_2O_4 được mô tả như sau:



Do những ưu điểm vượt trội kể trên, spinel đã trở thành lựa chọn phổ biến trong các nghiên cứu và ứng dụng thực tế nhằm kích hoạt PS để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ phức tạp. Ví dụ, Li và cộng sự. báo cáo rằng khoảng 85% p nitrophenol có thể bị phân hủy trong hệ thống $CuFe_2O_4/PDS$ trong vòng 60 phút [81]. Ma và các cộng sự [95] đã nghiên cứu tổng hợp vật liệu $CoFe_2O_4$ trên nền than hoạt tính cho hiệu suất xử lý Iomefloxacin 98.4% bằng phản ứng kích hoạt PS sau 60 phút. Ren và cộng sự (2015) đã tổng hợp bốn loại MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mn, Zn$) và nhận thấy thứ tự khả năng xúc tác PS giảm dần là: $CoFe_2O_4 > CuFe_2O_4 > MnFe_2O_4 > ZnFe_2O_4$.

Trong đó, CoFe_2O_4 cho thấy hiệu quả xúc tác cao nhất nhờ có nhiều vị trí hydroxyl trên bề mặt và hiệu ứng hiệp đồng tối ưu giữa ion Co và Fe [119]. Li và cộng sự (2018) đã phân tích giản đồ XRD của CoFe_2O_4 trước và sau phản ứng, phát hiện các đỉnh nhiễu xạ hầu như không thay đổi, trong khi trạng thái hóa trị của Fe^{3+} có sự chuyển đổi, chứng minh rằng chất xúc tác duy trì được cấu trúc tinh thể ổn định trong quá trình phản ứng [82]. Bên cạnh đó, các thử nghiệm rò rỉ ion và tái sử dụng của Pan và cộng sự (2017) cho thấy nồng độ Co^{2+} và Fe^{3+} trong dung dịch sau phản ứng thấp hơn nhiều so với giới hạn 2,0 mg/L được quy định trong EU, cho thấy CoFe_2O_4 không gây ô nhiễm thứ cấp đáng kể [106]. Ngoài ra, nghiên cứu của Zhang và cộng sự (2013) chỉ ra rằng cấu trúc spinel ổn định giúp hạn chế sự nhả thải ion kim loại ra ngoài môi trường [168]. Đặc biệt, Cai và cộng sự (2020) báo cáo rằng CoFe_2O_4 có thể được tái sử dụng trong ít nhất 5 chu kỳ, với nồng độ cobalt nhả thải ngoài môi trường rất thấp ($<160 \mu\text{g/L}$), cho thấy tiềm năng ứng dụng lâu dài và khả năng tái sử dụng tốt [22].

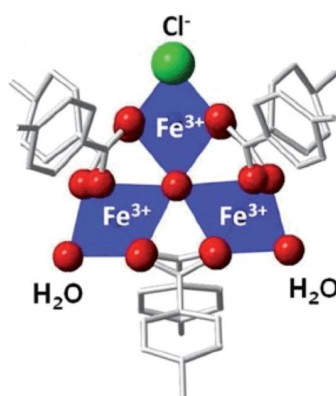
Bên cạnh những ưu điểm đó spinel vẫn còn những hạn chế cần khắc phục. Chất xúc tác CoFe_2O_4 tinh khiết có xu hướng kết tụ do tính chất từ tính của nó, do đó dẫn đến giảm diện tích bề mặt, từ đó hoạt động xúc tác kém đối với quá trình kích hoạt PS [163]. Những điều này có thể dẫn đến hạn chế sự tiếp xúc các chất ô nhiễm lên bề mặt chất xúc tác, làm giảm hiệu suất của quá trình kích hoạt PS. Nhược điểm này đòi hỏi phải có phương pháp để cải thiện và tối ưu hóa việc sử dụng spinel trong ứng dụng xử lý các chất ô nhiễm. Để giải quyết những nhược điểm trên, MOFs có rất nhiều tiềm năng trong kích hoạt PS, được lựa chọn để kết hợp với vật liệu spinel trong nghiên cứu này nhằm chế tạo vật liệu composite từ tính có khả năng kích hoạt PS hiệu quả, hướng tới nâng cao hiệu suất xử lý kháng sinh trong nước thải.

1.5. Vật liệu MIL-101(Fe)

1.5.1. Cấu trúc, tính chất

MOFs là các ion kim loại hoặc cụm kim loại với phối tử hữu cơ có nhiều vị trí liên kết, tạo thành một phức hợp tinh thể đơn thành phần thông qua quá trình tự lắp ráp, cuối cùng hình thành một mạng lưới phối trí kéo dài vô hạn theo không gian hai chiều (2D) hoặc ba chiều (3D) [111]. Với sự có mặt dồi dào của các cụm Fe–O, Fe–

MOF có khả năng tạo ra các gốc hoạt tính có thể oxi hóa khử cao khi tiếp xúc với ánh sáng khả kiến, PS, H_2O_2 và/hoặc O_3 , giúp tăng cường hiệu quả phân hủy các chất ô nhiễm khó phân hủy trong nước [150]. Ngoài ra, các vị trí phối trí chưa bão hòa trong Fe-MOF đóng vai trò là các tâm axit Lewis mạnh, tạo điều kiện thuận lợi cho việc hấp phụ các hợp chất hữu cơ [90]. Đặc biệt, MIL-101 (Fe) (Matériaux de l'Institut Lavoisier -101(Fe)) là một vật liệu xúc tác nổi bật trong kích hoạt PS để xử lý chất ô nhiễm trong nước nhờ cấu trúc và tính chất độc đáo. Nó được hình thành từ các cụm kim loại Fe(III) phối trí với các liên kết hữu cơ 1,4-benzenedicarboxylate (BDC) tạo nên cấu trúc tinh thể xốp với diện tích bề mặt lớn, thể tích lỗ rỗng cao.



Hình 1.7. Cấu trúc của MIL- 101(Fe) [126].

Với ưu thế cấu trúc lỗ xốp đa tầng, diện tích bề mặt lớn cho phép tiếp cận dễ dàng hấp phụ các chất ô nhiễm. Theo Kholdeeva và cộng sự, MIL-101(Fe) ổn định tốt trong nước vì nó có thể liên kết các thành phần hoạt động như các phân tử (dung môi, chất hấp phụ, chất phản ứng) được đưa vào bên trong lỗ xốp cũng như các hạt nano kim loại, giúp cố định chúng trong các khoang hoặc mao quản của vật liệu, từ đó tăng cường hiệu suất hấp phụ [71]. Từ đó, các vị trí xúc tác chứa Fe^{3+} tạo thành các trung tâm xúc tác có khả năng tương tác với PS để khởi tạo phản ứng oxi hóa khử. Cụ thể, Fe^{3+} có thể bị khử thành Fe^{2+} khi tương tác với PS giải phóng các gốc tự do ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{HO}^{\cdot}$) có khả năng oxi hóa mạnh phân hủy các chất ô nhiễm. Ngoài ra, tính dẫn điện và độ bền hóa học của MIL-101(Fe) giúp duy trì hiệu suất ổn định trong môi trường nước thải, đặc biệt ở pH trung tính đến axit nhẹ [63].

1.5.2. Các phương pháp tổng hợp

Tổng hợp MIL-101(Fe) thường liên quan đến các phương pháp nhiệt dung môi hoặc nhiệt vi sóng (microwave-assisted), cho phép kiểm soát cấu trúc và kích thước tinh thể của vật liệu. Các yếu tố như nhiệt độ, thời gian, và tỷ lệ mol của các chất phản ứng có thể được điều chỉnh để tối ưu hóa các tính chất của MIL-101(Fe). Việc hiểu rõ các điều kiện tổng hợp và ảnh hưởng của chúng đến cấu trúc và tính chất của MIL-101(Fe) là rất quan trọng để phát triển các ứng dụng mới và cải thiện hiệu suất của các ứng dụng hiện có (Bảng 1.5). Trong phần này, chúng ta sẽ xem xét các phương pháp tổng hợp MIL-101(Fe), các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của vật liệu.

Bảng 1.5. So sánh các phương pháp tổng hợp MIL101 (Fe).

Phương pháp tổng hợp	Ưu điểm	Nhược điểm	TLTK
Phương pháp nhiệt dung môi	Độ tinh khiết cao, diện tích bề mặt lớn, kiểm soát được hình thái và kích thước	Sử dụng dung môi có hại cho sức khỏe con người, chỉ làm ở quy mô nhỏ.	[130]
Phương pháp siêu âm	Giảm thời gian tổng hợp so với phương pháp thủy nhiệt, nâng cao khả năng phân tán, tạo ra các hạt có kích thước nhỏ và phân tán tốt.	Cần các thiết bị siêu âm chuyên dụng, không đạt được hiệu suất cao như phương pháp nhiệt dung.	[130]
Phương pháp vi sóng	Tổng hợp nhanh chóng trong vài phút đến vài giờ, tiết kiệm năng lượng sử dụng năng lượng hiệu quả hơn so với phương pháp truyền thống.	Cần thiết bị microwave chuyên dụng, quy mô sản xuất nhỏ	[130]

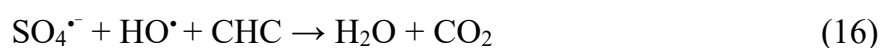
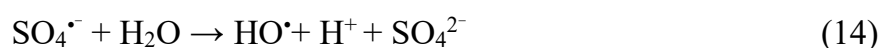
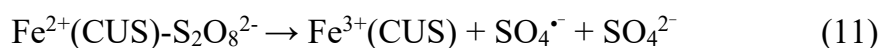
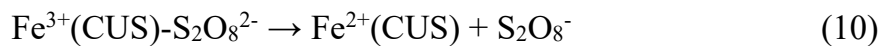
Phương pháp tổng hợp	Ưu điểm	Nhược điểm	TLTK
Phương pháp cơ hóa	Quy trình đơn giản, không yêu cầu nhiệt độ hoặc áp suất cao. Không cần dung môi, loại bỏ hoàn toàn nhu cầu sử dụng dung môi, giúp giảm chi phí và tác động môi trường.	Hiệu suất thấp, khó kiểm soát kích thước và hình thái của sản phẩm.	[130]
Phương pháp điện hóa	Có thể kiểm soát tốt quá trình tổng hợp qua việc điều chỉnh dòng điện và điện áp, có thể tạo ra các sản phẩm có chất lượng cao với hiệu suất tốt.	Chi phí đầu tư ban đầu cho thiết bị có thể cao cần thiết bị điện hóa đặc biệt	[130]

Mỗi phương pháp tổng hợp MIL-101(Fe) đều có những ưu và nhược điểm riêng. Lựa chọn phương pháp phù hợp phụ thuộc vào mục đích sử dụng, điều kiện phòng thí nghiệm, và khả năng kinh phí. Hiện nay, phương pháp nhiệt dung môi và thường được sử dụng phổ biến, bởi nó cho phép kiểm soát chính xác hình thái tinh thể và kích thước hạt, phù hợp với yêu cầu cấu trúc xốp đặc trưng của MIL-101(Fe) để ứng dụng như hấp phụ hay xúc tác. Mặc dù thời gian phản ứng dài (10-20 giờ) và sử dụng dung môi như DMF, các yếu tố này thường được chấp nhận để ưu tiên chất lượng sản phẩm. Do đó, nhiệt dung môi và nhiệt là phương pháp được lựa chọn để MIL-101(Fe) chất lượng cao, đồng nhất cho nghiên cứu.

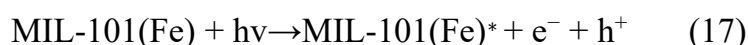
1.5.3. Ưu, nhược điểm và ứng dụng của MIL-101(Fe) trong quá trình kích hoạt PS

MIL-101(Fe) được ứng dụng trong kích hoạt PS để xử lý chất ô nhiễm nhờ có diện tích bề mặt lớn, cấu trúc lỗ xốp ba chiều và khả năng hấp phụ vượt trội. Nhờ tính năng này cho phép nó hấp phụ hiệu quả PS cũng như các chất ô nhiễm hữu cơ, giúp tăng cường sự tiếp xúc giữa PS và chất ô nhiễm, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình oxi hóa [90]. Cấu trúc này cho phép MIL-101(Fe) hấp phụ hiệu quả cả PS và chất ô

nhiễm, tăng cường tiếp xúc và thúc đẩy quá trình oxi hóa [17]. Các tâm kim loại chưa bão hòa (Fe-CUS) và cặp ion $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ đóng vai trò xúc tác, kích hoạt PS để tạo ra các gốc tự do mạnh ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}^{\bullet}$), phân hủy triệt để các chất ô nhiễm phức tạp.



Ngoài ra, MIL-101(Fe) cũng có thể tham gia vào các quá trình phân hủy quang hóa dưới ánh sáng UV hoặc khả kiến, cải thiện khả năng oxi hóa và tạo ra các electron và lỗ trống trong cấu trúc MOF, từ đó tăng cường hiệu quả của quá trình kích hoạt PS. Sự kết hợp của các quá trình này làm cho MIL-101(Fe) trở thành một công cụ mạnh mẽ và đa năng trong việc xử lý nước thải và bảo vệ môi trường [35].

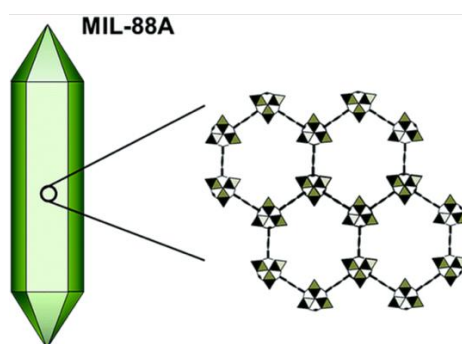


Hơn nữa, MIL-101(Fe) có khả năng hoạt động tốt trong khoảng pH rộng, từ axit đến trung tính, phù hợp với nhiều điều kiện xử lý nước thải khác nhau. Với những ưu điểm này, MIL-101(Fe) không chỉ là vật liệu xúc tác hiệu quả trong quá trình kích hoạt PS mà còn mở ra hướng phát triển bền vững trong xử lý nước thải chứa các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy như thuốc nhuộm, dược phẩm và thuốc trừ sâu.

Mặc dù MIL-101(Fe) có khả năng phân hủy chất ô nhiễm bằng phương pháp hoạt hóa PS, tuy nhiên vật liệu này có thể gây khó khăn trong việc thu hồi do bản chất phi từ tính. Do đó, để tận dụng tối đa các ưu điểm của MIL-101(Fe) và đồng thời tăng cường khả năng tái sử dụng, sự kết hợp với các vật liệu chức năng khác để tạo ra các vật liệu composite nâng cao hiệu quả và có khả năng thu hồi dễ dàng.

1.6. Vật liệu MIL-88A (Fe)

MIL-88A là một vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF) thuộc họ với MIL-101 (Fe), được cấu tạo từ các cụm tam giác Sắt (III) liên kết với phối tử hữu cơ là axit fumaric [14]. Đặc điểm độc đáo nhất của MIL-88A chính là tính linh hoạt hay còn gọi là hiệu ứng "hô hấp" của cấu trúc khung, cho phép nó co giãn thể tích ô mạng một cách thuận nghịch khi tiếp xúc với các dung môi hoặc chất khí khác nhau [42]. Nhờ các tâm kim loại chưa bão hòa và cấu trúc xốp đặc biệt, MIL-88A còn được ứng dụng rộng rãi trong việc xúc tác quang để xử lý nước thải ô nhiễm, hấp phụ kim loại nặng và lưu trữ khí chọn lọc.



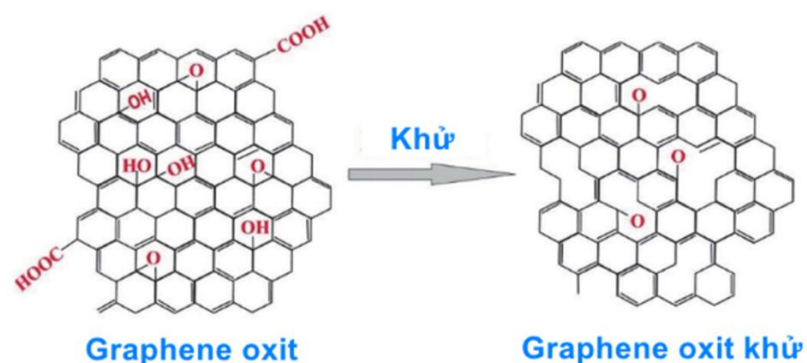
Hình 1.8. Cấu trúc của vật liệu MIL-88A (Fe).

Trong nghiên cứu này MIL-88A (Fe) được lựa chọn để tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác nhằm so sánh với các kết quả thu được từ vật liệu trên nền MIL-101 (Fe) để có cơ sở vững chắc hơn trong việc đánh giá hiệu quả kích hoạt PS bởi các xúc tác trên nền MIL-101 (Fe).

1.7. Vật liệu graphene oxit dạng khử (rGO)

1.7.1 Cấu trúc, tính chất của rGO

Graphene là một lớp graphite có chứa nhiều carbon sp^2 và có cấu trúc giống mạng tổ ong (Hình 1.9). GO là graphene bị oxi hóa và có sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxy trong khi rGO thu được từ quá trình khử GO bằng cách loại bỏ các nhóm chức chứa oxy. Mặc dù sự hiện diện của các nhóm chứa oxy khiến cho GO có tính ưa nước, thích hợp để xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước, nhưng ngược lại làm suy yếu hoạt động của điện tử π do liên kết với nhiều nguyên tử C sp^3 , mà đây là yếu tố quan trọng trong quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm. Mặt khác, rGO có diện tích bề mặt riêng lớn và nhóm chức năng ít hơn đáng kể so với GO.



Hình 1.9. Cấu trúc của GO và rGO.

rGO thu được có nhiều tính chất hóa lý tuyệt vời như: điện trở suất thấp (độ linh động điện tử cao), khả năng dẫn nhiệt tốt, độ bền cơ học cao.

1.7.2 Các phương pháp tổng hợp

Điều chế rGO từ GO thường bao gồm các phương pháp hóa học, thủy nhiệt, nhiệt, hoặc điện hóa để loại bỏ các nhóm chức oxy hóa. Quá trình này giúp phục hồi lại cấu trúc liên kết π của graphene, từ đó cải thiện các tính chất điện và cơ học. Sự linh hoạt trong phương pháp điều chế cho phép điều chỉnh các tính chất của rGO để phù hợp với nhiều ứng dụng khác nhau, từ lưu trữ năng lượng, cảm biến, đến vật liệu composite.

Dưới đây là các phương pháp điều chế rGO, ưu điểm và hạn chế của từng phương pháp, cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng và hiệu suất của rGO (Bảng 1.6). Nghiên cứu này nhằm mục đích cung cấp một cái nhìn tổng quan về các kỹ thuật tiên tiến và tiềm năng ứng dụng của rGO trong các lĩnh vực công nghệ và công nghiệp hiện đại.

Bảng 1.6. So sánh các phương pháp tổng hợp rGO.

Phương pháp tổng hợp	Ưu điểm	Nhược điểm	TLTK
Phương pháp nhiệt	Hiệu quả giảm cao, tạo ra rGO với độ dẫn điện tốt, quá trình đơn giản và có thể thực hiện ở quy mô lớn.	Cần thiết bị chuyên dụng để kiểm soát nhiệt độ và môi trường khí, tiêu tốn năng lượng cao, có thể gây ra sự kết tụ của các lớp graphene.	[58]
Phương pháp hóa học	Điều kiện phản ứng tương đối nhẹ nhàng, có thể kiểm soát tốt mức độ khử và cấu trúc của rGO.	Sử dụng hóa chất độc hại và có thể gây nguy hiểm, có thể để lại các tạp chất trong sản phẩm cuối cùng, quá trình cần thời gian dài và nhiều bước xử lý.	[98,108]
Phương pháp thủy nhiệt	Quá trình có thể diễn ra trong môi trường nước, ít sử dụng hóa chất độc hại, kiểm soát tốt các điều kiện phản ứng như nhiệt độ, áp suất, và thời gian để tối ưu hóa quá trình khử và ít tạp chất.	Cần có thiết bị autoclave để duy trì áp suất và nhiệt độ cao, thời gian phản ứng dài so với các phương pháp khác.	[98,109]
Phương pháp điện hóa	Quy trình đơn giản và an toàn, không cần hóa chất độc hại, có thể dễ dàng kiểm soát quá trình khử	Hiệu suất có thể thấp nếu không kiểm soát tốt điều kiện phản ứng, cần thiết bị điện hóa chuyên dụng.	[173]

Trong phòng thí nghiệm, các phương pháp tổng hợp rGO thường được lựa chọn dựa trên tiêu chí về tính hiệu quả, đơn giản, an toàn và khả năng kiểm soát quá

trình. Phương pháp hóa học là một trong những phương pháp phổ biến nhất, sử dụng các chất khử như hydrazine hydrate, sodium borohydride (NaBH_4) hoặc axit ascorbic để khử GO thành rGO [98,108]. Phương pháp này có ưu điểm là hiệu quả cao và không cần thiết bị phức tạp, tuy nhiên, một số chất khử như hydrazine hydrate rất độc và có thể gây nguy hiểm. Phương pháp nhiệt cũng được sử dụng rộng rãi, bằng cách sử dụng nhiệt độ cao trong lò nung để khử GO thành rGO [58]. Phương pháp này đơn giản và không yêu cầu sử dụng các chất hóa học độc hại, nhưng lại tiêu tốn nhiều năng lượng và có thể làm giảm chất lượng của sản phẩm do nhiệt độ cao. Ngoài ra, phương pháp thủy nhiệt cũng được ưa chuộng trong phòng thí nghiệm. Phương pháp này sử dụng nhiệt độ và áp suất cao trong môi trường nước hoặc dung môi để khử GO thành rGO. Phương pháp thủy nhiệt thân thiện với môi trường, hiệu quả cao và cho phép kiểm soát dễ dàng các thông số phản ứng, nhưng đòi hỏi thiết bị chuyên dụng và tiêu tốn nhiều năng lượng [98,109]. Cả ba phương pháp này đều dễ thực hiện trong phòng thí nghiệm và có thể cho ra sản phẩm rGO với các đặc tính mong muốn.

1.7.3. Ứng dụng của rGO trong phương pháp kích hoạt PS

rGO là một vật liệu có cấu trúc đặc biệt, mang lại nhiều ưu điểm trong việc kích hoạt PS để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ. Quá trình khử GO tạo ra rGO bằng cách loại bỏ một phần các nhóm chức oxy hóa, khôi phục các liên kết π - π trong cấu trúc graphene. Kết quả là, trên bề mặt rGO hình thành các vùng dẫn điện, cùng với các khuyết tật và các nhóm chức còn lại như hydroxyl ($-\text{OH}$), carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$) và carboxyl ($-\text{COOH}$). Sự kết hợp giữa các vùng dẫn điện và các nhóm chức này tạo nên cấu trúc electron độc đáo, cho phép rGO tham gia hiệu quả vào các quá trình vận chuyển electron. Cụ thể, rGO hoạt động như một chất cho electron, trong đó các nhóm chức $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ và $-\text{COOH}$ trên bề mặt đóng vai trò như các trung tâm kích hoạt persulfat. Quá trình này dẫn đến việc tạo ra các gốc tự do mạnh, có khả năng oxy hóa cao, giúp phân hủy hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ phức tạp [101].





Ngoài ra các tấm rGO cũng đóng vai trò vận chuyển các electron ra bề mặt các tấm (nơi mật độ electron cao hơn), tạo thuận lợi cho việc chuyển electron đến phản ứng với PS, làm tăng khả năng kích hoạt PS, từ đó tăng cường hiệu quả tạo gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Bên cạnh đó, rGO có độ ổn định hóa học cao, không dễ bị phân hủy trong các điều kiện phản ứng khắc nghiệt, đảm bảo hiệu suất xúc tác ổn định và lâu dài. rGO đã chứng minh hiệu quả trong việc loại bỏ nhiều loại chất ô nhiễm từ nước thải, bao gồm thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, phenol, bisphenol A và các hợp chất dược phẩm, làm cho nó trở thành một giải pháp toàn diện cho xử lý môi trường. rGO là một chất hấp phụ đầy hứa hẹn để xử lý các chất ô nhiễm khác nhau. Tuy nhiên rGO lại có nhược điểm phân tán kém trong môi trường nước, làm giảm diện tích hoạt động và hạn chế số lượng vị trí có thể tương tác với các chất ô nhiễm. Điều này dẫn đến hiệu suất phân hủy chất ô nhiễm bị giảm đi đáng kể. Khi ứng dụng rộng rãi trong xử lý chất ô nhiễm, sẽ gây khó khăn trong khả năng tái sử dụng và tách chất hấp phụ lơ lửng ra khỏi nước, dẫn đến tăng chi phí xử lý và tiềm ẩn các vấn đề ô nhiễm thứ cấp. Để giải quyết những vấn đề đó, nghiên cứu kết hợp vật liệu từ tính và rGO ngày càng phát triển. Trong số đó, vật liệu spinel ferrite thường được dùng để kết hợp với rGO để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước.

1.8. Khoảng trống nghiên cứu và ý tưởng phát triển hệ vật liệu CoFe_2O_4 , MIL101 (Fe), rGO ứng dụng trong quá trình kích hoạt PS

Như đã trình bày trước đó, trong số các spinel từ tính có công thức tổng quát MFe_2O_4 , CoFe_2O_4 được xem là vật liệu có hiệu quả kích hoạt PS cao nhất nhờ mật độ nhóm hydroxyl trên bề mặt lớn và hiệu ứng hiệp đồng tối ưu giữa Co^{2+} và Fe^{3+} [119]. Ngoài ra, vật liệu này duy trì cấu trúc tinh thể ổn định trong suốt quá trình phản ứng [82]. Nồng độ ion Co^{2+} và Fe^{3+} rò rỉ sau phản ứng cũng thấp hơn đáng kể so với giới hạn 2,0 mg/L do REACH (EU) quy định [106]. Đặc biệt, tính từ mạnh của CoFe_2O_4 giúp vật liệu dễ dàng được thu hồi bằng nam châm, giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm thứ cấp [60]. Nhờ những ưu điểm vượt trội đó, nhiều nghiên cứu đã lựa chọn CoFe_2O_4 làm chất xúc tác để kích hoạt PS xử lý TC trong nước. Tuy nhiên, CoFe_2O_4

vẫn còn tồn tại một số hạn chế nhất định như hiện tượng kết tụ do đặc tính từ tính của vật liệu, dẫn đến giảm diện tích bề mặt và giảm khả năng kích hoạt PS, từ đó giảm hiệu suất xử lý [163]. Hiện tượng này đã được xác nhận qua nhiều nghiên cứu trước đây trên thế giới. Ví dụ, Gu và cộng sự (2024) đã tiến hành đánh giá khả năng xử lý 20 mg/L TC bằng phương pháp kích hoạt PS, sử dụng 0,15 g/L CoFe_2O_4 và 0,2 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Kết quả cho thấy sau 30 phút phản ứng, hiệu suất xử lý TC của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PS}$ rất thấp, chỉ đạt 4,6%, gần như không chênh lệch nhiều so với PS đơn lẻ, hiệu suất là 2% [49]. Do vậy, việc kết hợp CoFe_2O_4 với những vật liệu khác để cải thiện hiệu suất xử lý TC trong nước là hết sức cần thiết.

Trong những năm gần đây, MOFs đã thu hút sự chú ý rộng rãi từ các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới nhờ khả năng điều chỉnh cấu trúc [30], độ xốp lớn (lên tới 90% thể tích tự do) [44], diện tích bề mặt riêng cao (lên đến 10.400 m^2/g) [40], kích thước mao quản lớn (9,8 nm) [32] và mật độ thấp (0,13 g/m^3) [43]. Nhờ những đặc tính này, MOFs có thể hấp phụ hiệu quả chất ô nhiễm hữu cơ, giúp tăng cường sự tương tác giữa xúc tác và chất ô nhiễm, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình oxi hóa [90]. Do đó, việc sử dụng MOFs làm vật liệu xúc tác để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước ngày càng được nghiên cứu rộng rãi. Tuy nhiên, cấu trúc không ổn định của MOFs cũng là một nhược điểm lớn làm hạn chế hoạt tính xúc tác [144]. Vì vậy, ngày càng có nhiều nghiên cứu kết hợp MOFs với vật liệu khác để tăng độ ổn định của cấu trúc, từ đó tăng hiệu quả xử lý chất ô nhiễm [4,9]. Ngoài ra, các vật liệu dựa trên MOFs được ứng dụng trong các quá trình AOPs, ví dụ như quá trình kích hoạt PS có khả năng hạn chế sự rò rỉ của các ion kim loại so với các chất xúc tác đồng thể và/hoặc dị thể thông thường khác nhờ cấu trúc xốp của MOFs [155]. Hơn nữa, cấu trúc xốp đặc trưng của MOFs tạo điều kiện cho sự tương tác với các phân tử chất ô nhiễm, từ đó tăng cường truyền khối và nâng cao hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm [155]. Trong số các MOFs khác nhau như MIL-53(Fe), MIL-88A(Fe), MIL-88B(Fe), MIL-100(Fe), MIL-101(Fe) và MIL-125, diện tích bề mặt riêng đều có sự khác biệt đáng kể, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm và hiệu quả xử lý. Cụ thể, MIL-88A(Fe) có diện tích bề mặt nhỏ nhất (khoảng 16

m^2/g), trong khi MIL-101(Fe) có diện tích bề mặt lớn nhất (lên tới $3.660 \text{ m}^2/\text{g}$) [155], cho thấy tiềm năng vượt trội trong việc hấp phụ và loại bỏ các chất ô nhiễm từ nước. Dựa trên những đặc tính vượt trội về diện tích bề mặt và khả năng hấp phụ, MIL-101(Fe) đã được lựa chọn để kết hợp với CoFe_2O_4 , nhằm đánh giá khả năng xử lý TC thông qua phương pháp kích hoạt PS. Bên cạnh đó, hiệu suất xử lý của composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ cũng được so sánh sơ bộ với $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ trong cùng một điều kiện để làm rõ ảnh hưởng của đặc tính vật liệu và cấu trúc composite đối với quá trình xử lý TC, từ đó nhấn mạnh vai trò của việc kết hợp MOF với spinel từ tính trong tối ưu hóa hiệu quả kích hoạt PS.

Đã có một số nghiên cứu kết hợp giữa spinel ferrite với MOF để làm xúc tác cho phản ứng kích hoạt PS với hiệu quả cao. Ví dụ Lu và các cộng sự đã tổng hợp thành công hệ vật liệu $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ và xử lý tetracycline hydrochloride cho hiệu suất loại bỏ đạt 82,6% sau 15 phút [94]. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu nào sử dụng rGO làm cầu nối để vận chuyển electron ra khỏi các tâm hoạt động nhằm thúc đẩy quá trình kích hoạt PS dựa trên diện tích bề mặt rất lớn của rGO [30].

Từ những phân tích trên, nghiên cứu này tập trung phát triển hệ vật liệu ba cấu tử dựa trên CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO để tạo nên một hệ xúc tác hiệp đồng, trong đó CoFe_2O_4 đảm nhận vai trò cung cấp các tâm kích hoạt PS và hỗ trợ quá trình thu hồi, tái sử dụng dựa trên từ tính mạnh mẽ, trong khi MIL-101(Fe) và MIL-88A (Fe) đóng vai trò quan trọng là chất mang, giúp phân tán tốt nhất các hạt nano CoFe_2O_4 dựa trên diện tích bề mặt lớn của MIL-101(Fe) và MIL-88A (Fe), góp phần ngăn cản sự co cụm của các hạt nano CoFe_2O_4 , qua đó thúc đẩy quá trình kích hoạt PS. Bên cạnh đó, MIL-101(Fe) và MIL-88A (Fe) còn góp phần vào việc lôi kéo các chất ô nhiễm về phía xúc tác cho quá trình phân hủy diễn ra bên cạnh việc cung cấp bổ sung các tâm xúc tác. Cuối cùng các tấm rGO vừa có vai trò là chất mang các hạt CoFe_2O_4 vừa ổn định cấu trúc và hỗ trợ quá trình truyền điện tử từ tâm xúc tác ra tấm rGO, từ đó làm tăng hiệu quả kích hoạt PS trong dung dịch dựa trên bề mặt lớn của rGO. Sự tương hỗ này giúp nâng cao hiệu suất phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân

hủy, đồng thời giảm tiêu hao hóa chất và chi phí vận hành, mở ra hướng đi mới cho các công nghệ xử lý nước thải xanh và bền vững.

Cụ thể, vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), MIL-88A(Fe) và rGO sẽ được tổng hợp dựa trên các điều kiện tối ưu đã tìm được trong các nghiên cứu trước đó. Sau đó, một loạt các thí nghiệm tổng hợp các vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ với các tỷ lệ khác nhau, thời gian và nhiệt độ tổng hợp khác nhau sẽ được tiến hành và phân tích đặc trưng cấu trúc sản phẩm thông qua các công cụ như XRD, EDX, FT-IR, đồng thời đánh giá hiệu quả xử lý TC qua phương pháp kích hoạt PS cũng như các thí nghiệm bất tác nhân oxi hoá hoạt động, bao gồm các gốc tự do để khẳng định và tìm ra điều kiện tổng hợp vật liệu hai thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ tối ưu nhất. Sau đó, so sánh hiệu suất xử lý TC bằng phương pháp kích hoạt PS của hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ tối ưu với $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A(Fe)}$ trong cùng điều kiện phản ứng. Cuối cùng, nghiên cứu tổng hợp hệ vật $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$ dựa trên điều kiện tối ưu của hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ đã tìm thấy trước đó để ứng dụng trong xử lý kháng sinh TC trong nước. Hệ vật liệu được đánh giá đặc trưng cấu trúc đầy đủ thông qua các phương pháp: XRD, EDX, SEM, FT-IR, BET, VSM. Nghiên cứu đã phân tích khả năng xử lý TC của hệ vật liệu, được đánh giá qua nhiều thông số ảnh hưởng đến quá trình xử lý bao gồm ảnh hưởng của pH, hàm lượng vật liệu, nồng độ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, nồng độ chất ô nhiễm ban đầu, các anion lạ, động học của quá trình phản ứng và khả năng tái sinh của $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$. Bên cạnh đó, khả năng khoáng hóa (được đánh giá thông qua COD), con đường phân huỷ TC (được phân tích thông qua LC-MS), mức độ rò rỉ kim loại (được phân tích bằng thiết bị ICP-MS) và cơ chế phản ứng (đánh giá qua ảnh hưởng của các gốc tự do) cũng được phân tích, đánh giá một cách hệ thống. Ngoài ra, nghiên cứu đã tiến hành xử lý nước thải thực tế có chứa TC (được lấy từ một trang trại chăn nuôi lợn tại huyện Chương Mỹ, Hà Nội). Các kết quả đều được phân tích chi tiết trong chương 3.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị nghiên cứu

2.1.1. Hóa chất

KMnO₄ (99%), NaNO₃ (99,5%), H₂O₂ (30%), H₂SO₄ (98%), HCl (37%), bột graphite (99.95%), FeCl₃.6H₂O (>99%), Co(NO₃)₂.6H₂O (>98.5%), Fe(NO₃)₃.9H₂O (99%) và Na₂S₂O₃, (99,5%), terephthalic acid, N,N-Dimethylformamide (DMF), ascorbic acid (C₆H₈O₆), tetracycline (99%), NaN₃, K₂S₂O₈ (nhà cung cấp: Sigma Aldrich). NaOH, CH₃CH₂OH, Tert- butyl alcohol (TBA), acetone (nhà cung cấp: Xilong, Trung Quốc). Tất cả hóa chất sử dụng đều là hóa chất tinh khiết phân tích.

2.1.2. Thiết bị, dụng cụ thí nghiệm

- Cân phân tích, máy rung siêu âm, máy đo pH, tủ sấy, lò nung, máy ly tâm, bình định mức các loại, ống đong, pipet các loại, bình thủy nhiệt, bóng đèn compact 20W, đầu lọc 0,45μm, giấy lọc.

- Máy quang phổ UV-VIS (UH5300/Hitachi, Nhật Bản).
- Máy quang phổ nhiễu xạ tia X XRD Miniflex 600, Rigaku, Nhật Bản.
- Kính hiển vi điện tử quét SEM Hitachi TM4000 plus, Nhật Bản.
- Quang phổ tán xạ năng lượng tia X EDS AZtec-Energy, Oxford, Anh.
- Máy đo diện tích bề mặt riêng BET NOVAtouch LX4, Mỹ.
- Máy đo phổ hồng ngoại FT-IR Jasco 4600, Nhật Bản.
- Máy phá mẫu COD REACTOR HI839800, Hanna Instruments.

Các phép đo được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh (KLAMAG) và Phòng thí nghiệm Hoá Môi trường, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2. Tổng hợp vật liệu

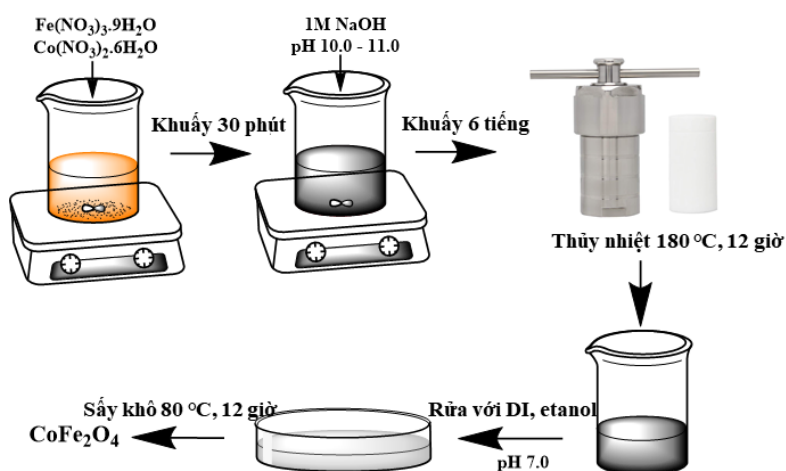
2.2.1. Tổng hợp graphene oxit

GO được điều chế bằng phản ứng tách lớp hóa học và oxi hóa sử dụng phương pháp Hummers cải tiến trong những báo cáo trước đây của nhóm nghiên cứu [136]. Đầu tiên, hỗn hợp gồm 1 g bột than chì và 0,5 g NaNO₃ được chuẩn bị và cho vào

bình ba cổ 250 mL, làm lạnh trong bồn nước đá đến 0 °C. Sau đó, cẩn thận thêm 23 ml axit sunfuric đậm đặc (H₂SO₄) vào bình ba cổ và kiểm soát nhiệt độ của hỗn hợp ở mức dưới 5 °C trong một giờ. Thứ hai, thêm 0,2 g KMnO₄ để oxi hóa trước. Sau khi khuấy trong 30 phút, thêm 2,8 g KMnO₄ vào hỗn hợp và kiểm soát nhiệt độ ở mức 10 đến 20 °C trong 2 giờ để thu được huyền phù màu xanh lá cây đậm. Sau đó, bình ba cổ được chuyển sang bồn dầu ở 35 °C trong 2 giờ để thu được huyền phù màu nâu; thêm từng giọt 23 mL nước và kiểm soát nhiệt độ phản ứng ở 95 °C trong 30 phút, trước khi làm nguội xuống khoảng 50 °C bằng cách thêm nước. Khuấy hỗn hợp và thêm dung dịch H₂O₂ cho đến khi hỗn hợp chuyển từ màu nâu sang màu vàng sáng. Phần dịch nổi được loại bỏ sau khi ly tâm và kết tủa được rửa bằng HCl 10% và nước cất cho đến khi pH của phần dịch nổi đạt 5–6. Cuối cùng, kết tủa được xử lý siêu âm trong 3 giờ và sau đó sấy khô ở 60 °C trong 12 giờ để thu được GO.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu CoFe₂O₄

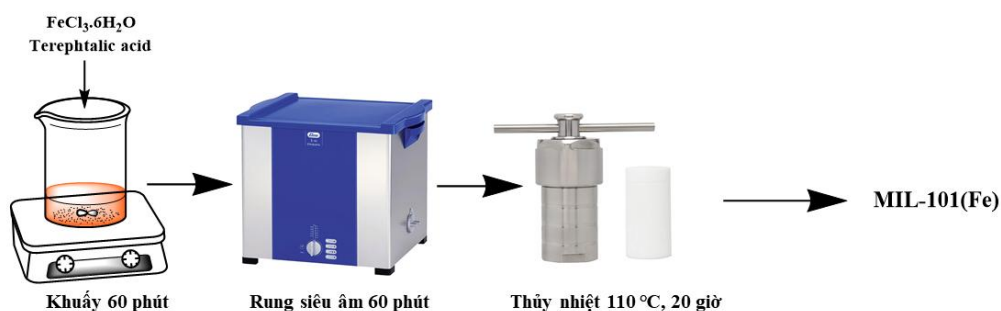
CoFe₂O₄ được tổng hợp theo quy trình tối ưu đã được công bố trước đó [137]. Hòa tan 2g muối Fe(NO₃)₃.9H₂O và 0,73g Co(NO₃)₂.6H₂O trong 50 mL H₂O. Khuấy hỗn hợp trong 30 phút, điều chỉnh pH của dung dịch thu được trong khoảng từ 10 đến 11 bằng cách thêm từng giọt dung dịch NaOH 1M. Dung dịch thu được được khuấy mạnh và thủy nhiệt trong 12 giờ ở 180 °C. Vật liệu tạo thành sau đó được rửa hai lần bằng nước khử ion, hai lần bằng etanol. Cuối cùng, CoFe₂O₄ được sấy khô trong 12 giờ ở 80 °C.



Hình 2.1. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp vật liệu CoFe₂O₄.

2.2.3. Tổng hợp vật liệu MIL-101(Fe)

Vật liệu MIL-101(Fe) được tổng hợp dựa trên quy trình và điều kiện tối ưu của công bố trước [50]. Hòa tan 0,675 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,206 g axit terephthalic trong 15 mL DMF và khuấy trong 1 giờ. Sau đó, siêu âm hỗn hợp trong 60 phút. Dung dịch thu được được xử lý thủy nhiệt ở 110 °C trong 20 giờ. Tiếp theo, sản phẩm được rửa ba lần bằng DMF và ba lần bằng axeton, sau đó sấy trong tủ sấy chân không ở 65 °C trong 24 giờ. Sản phẩm cuối cùng thu được là MIL-101(Fe).



Hình 2.2. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp vật liệu MIL-101(Fe).

2.2.4. Tổng hợp vật liệu MIL-88A

Cho 1,352 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,580 g axit fumaric được hòa tan trong nước cất/DMF (1:1) và đưa vào thiết bị siêu âm trong 10 phút. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon và thủy nhiệt trong 4 giờ ở 65 °C. Cuối cùng, sản phẩm được rửa bằng DMF và nước khử ion 3 lần và được làm khô trong tủ sấy chân không ở 65 °C trong 24 giờ [137].

2.2.5. Tổng hợp vật liệu CoFe₂O₄/MIL-88A

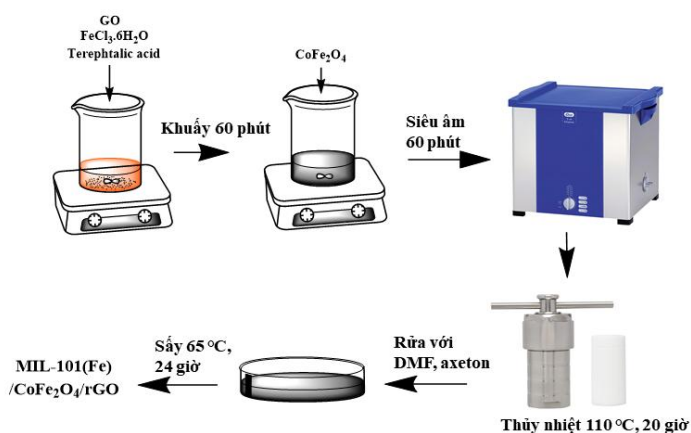
Cho 1,352 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,580 g axit fumaric được hòa tan trong nước cất/DMF (1:1) và đưa vào thiết bị siêu âm trong 10 phút. Sau đó, thêm vào hỗn hợp vật liệu CoFe₂O₄ đã được tổng hợp thành công ở trên. Khuấy mạnh trong 60 phút và siêu âm 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon và thủy nhiệt trong 4 giờ ở 65 °C. Cuối cùng, sản phẩm được rửa bằng ethanol và nước khử ion 3 lần và được làm khô trong tủ sấy chân không ở 65 °C trong 24 giờ. Thu được vật liệu MIL-88A/CoFe₂O₄ [137].

2.2.6. Tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$

Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ (CoM) được tiến hành khảo sát tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở các nhiệt độ 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C và các thời gian 12 giờ, 16 giờ, 20 giờ và 24 giờ. Trước tiên, hòa tan 0,675 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,206 g axit terephthalic trong 15 mL DMF và khuấy trong 60 phút. Sau đó, cân một lượng CoFe_2O_4 tỉ lệ 1:1 MIL-101(Fe) về khối lượng, sau đó siêu âm hỗn hợp này trong 60 phút. Hỗn hợp thu được mang đi thủy nhiệt ở các nhiệt độ 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C và các thời gian 12 giờ, 16 giờ, 20 giờ và 24 giờ. Cuối cùng, sản phẩm được rửa ba lần bằng DMF và ba lần bằng axeton, sau đó sấy trong tủ sấy ở 65° C trong 24 giờ.

2.2.7. Tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{rGO}$

Nanocomposite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{rGO}$ được tổng hợp bằng phương pháp phát triển dựa trên các nghiên cứu trước đây [50,125]. Trước tiên, phân tán hoàn toàn 3% GO (tính theo phần trăm khối lượng của MIL-101(Fe) và CoFe_2O_4) trong 15 mL DMF. Tiếp theo, thêm 0,675 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,206 g axit terephthalic vào dung dịch phân tán và khuấy trong 60 phút. Sau đó, cho một lượng thích hợp CoFe_2O_4 vào hỗn hợp và tiến hành siêu âm trong 60 phút. Hỗn hợp thu được được xử lý thủy nhiệt ở 110 °C trong 20 giờ. Cuối cùng, sản phẩm được rửa ba lần bằng DMF và ba lần bằng axeton, sau đó sấy trong tủ sấy ở 65 °C trong 24 giờ. Sản phẩm cuối cùng thu được là $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{rGO}$.



Hình 2.3. Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{rGO}$.

Cần chú ý rằng, quá trình thủy nhiệt ở 110 °C trong 20 giờ trong bình Teflon sẽ cho phép chuyển hoá một phần GO thành rGO ngay trong hỗn hợp thu được sau phản ứng.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Mục đích của phương pháp nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc tinh thể, thành phần pha và kích thước trung bình của các vật liệu có cấu tạo tinh thể.

Nguyên tắc hoạt động của máy nhiễu xạ tia X dựa vào định luật phản xạ Bragg:

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

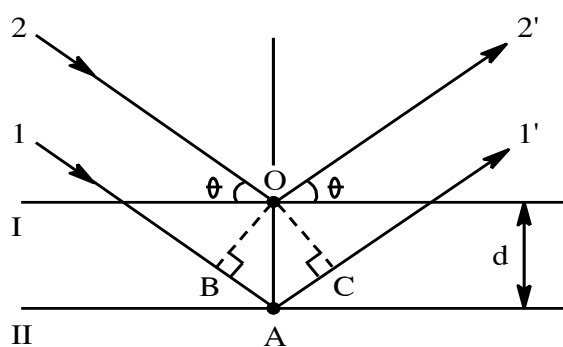
trong đó:

d: khoảng cách giữa các mặt song song

θ : góc giữa tia X và mặt phẳng pháp tuyến

n: số bậc phản xạ

λ : chiều dài bước sóng



Hình 2.4. Mô tả sự phản xạ trên bề mặt tinh thể và máy XRD, model MiniFlex 600, Rigaku Corp, Nhật Bản.

Cấu trúc tinh thể, độ tinh khiết của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$ được kiểm tra bằng máy XRD tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.3.2. Phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi FT-IR

Nguyên tắc: Khi hấp phụ năng lượng trong vùng hồng ngoại sẽ gây ra dao động của các nguyên tử trong phân tử.

Phương pháp phổ hồng ngoại dựa trên cơ sở sự tương tác giữa chất cần phân tích với các tia đơn sắc có bước sóng nằm trong miền hồng ngoại ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Kết quả của sự tương tác sẽ dẫn tới chất nghiên cứu hấp thụ một phần năng lượng và làm giảm cường độ tia tới. Lúc này, phân tử sẽ thực hiện dao động làm thay đổi góc liên kết và độ dài liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử. Sự hấp thụ bức xạ điện từ của phân tử tuân theo phương trình Lambert - Beer:

$$D = \lg I_0/I = \varepsilon lC$$

Trong đó: D: mật độ quang; I_0 , I: cường độ ánh sáng trước và sau khi qua chất phân tích; ε : hệ số hấp thụ; l: bề dày cuvet; C: nồng độ chất cần phân tích (mol/L).

Mỗi cực đại trong phổ IR đặc trưng cho sự có mặt của một nhóm chức hoặc dao động của một liên kết. Do đó, có thể dựa vào các tần số đặc trưng này để phán đoán sự có mặt của các liên kết hoặc nhóm chức trong phân tử của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$. Phổ IR được đo tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.



Hình 2.5. Máy FT-IR 4600, Jasco Corp.

2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM

Hiển vi điện tử là phương pháp sử dụng chùm electron năng lượng cao để khảo sát những vật liệu vi cấu trúc. Kết quả thu được qua những khảo sát này phản ánh về mặt hình thái học và tính thể học của vật liệu mà chúng ta cần xác định. Phương pháp

SEM đặc biệt hữu dụng bởi vì nó cho độ phóng đại có thể thay đổi từ 10 đến 100,000 lần với hình ảnh rõ nét, hiển thị ba chiều phù hợp cho việc phân tích hình dạng và cấu trúc bề mặt.

Trong công trình này máy SEM được sử dụng để đánh giá kích thước và hình dạng của các hạt trong các vật liệu đã tổng hợp được. Ảnh SEM được chụp tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.



Hình 2.6. Máy SEM TM 4000 Plus, Hitachi Corp, Nhật Bản.

2.3.4. Phổ tán xạ năng lượng tia X- EDX

EDX là kỹ thuật phân tích thành phần hóa học của chất rắn dựa vào phổ tia X phát ra do tương tác với các bức xạ. Khi chùm điện tử năng lượng cao chiếu vào mẫu, ảnh vi cấu trúc được tạo nhờ bộ phận thu nhận tín hiệu điện tử. Ngoài ra, khi chùm điện tử chiếu vào mẫu sẽ đâm xuyên sâu vào phân tử và làm điện tử lớp trong cùng bật ra. Điện tử lớp ngoài cùng có năng lượng cao hơn sẽ nhảy vào chỗ trống. Quá trình này sẽ làm thoát ra năng lượng tia X có bức xạ đặc trưng, tỷ lệ với số nguyên tử. Thu nhận tia X phản hồi từ mẫu sẽ cho thông tin về các thành phần hóa học của cả khối mẫu.

Thành phần hóa học, độ tinh khiết của các vật liệu được kiểm tra bằng máy EDX tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.



Hình 2.7. EDX MisF+, Oxford Instruments plc, Anh.

2.3.5. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ (BET)

Diện tích bề mặt riêng có ý nghĩa khác nhau đối với chất rắn xốp hay không xốp. Đối với chất rắn không xốp thì diện tích bề mặt riêng bằng tổng diện tích bên ngoài, còn đối với chất rắn xốp thì diện tích bề mặt riêng là tổng diện tích bên trong của nhiều mao quản xốp lẫn tổng diện tích bên ngoài và nó lớn hơn nhiều so với diện tích bề mặt ngoài.

Đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂

Phương pháp này được sử dụng để tính diện tích bề mặt của vật liệu dựa trên phương trình BET (Brunauer-Emmett-Teller)

$$\frac{1}{W[(P_o/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

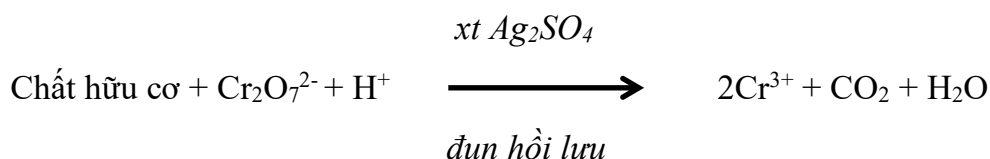
Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp được sử dụng để xác định đặc trưng cho cấu trúc vật liệu. Dựa vào các số liệu đo được ta có thể xác định được các thông số về cấu trúc như diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, sự phân bố kích thước mao quản của vật liệu CoFe₂O₄/MIL-101(Fe)/rGO. Kết quả BET sẽ được đo tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.



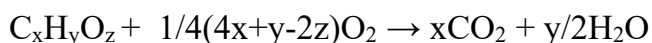
Hình 2.8. Ảnh máy BET Nova Touch LX4, Mỹ.

2.3.6. Nhu cầu oxi hóa học trong nước COD (Chemical Oxygen Demand)

Nguyên tắc của phương pháp này là chất hữu cơ trong mẫu được oxi hóa bằng $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit sunfuric đặc, có xúc tác Ag_2SO_4 . Phản ứng diễn ra như sau:



Sau đó lượng Cr^{3+} sinh ra hoặc lượng $Cr_2O_7^{2-}$ còn dư sẽ được xác định. Đối với $Cr_2O_7^{2-}$, có thể xác định bằng phương pháp chuẩn độ. Còn Cr^{3+} được xác định bằng phương pháp đo quang UV-Vis (UH 5300-HITACHI). Có thể tính toán giá trị COD theo lý thuyết như sau:



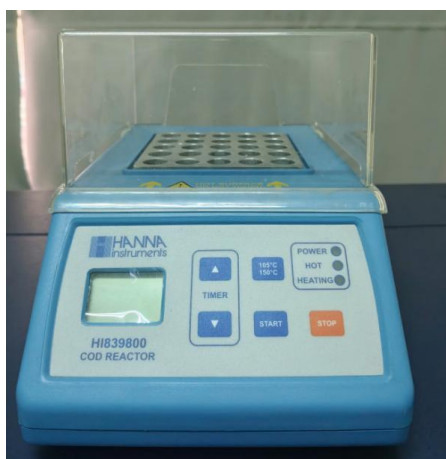
Trong phản ứng oxi hóa các chất hữu cơ bằng $K_2Cr_2O_7$, Ag_2SO_4 được dùng để thúc đẩy quá trình quá trình oxi hóa của các chất hữu cơ phân tử lượng thấp. Ngoài ra, $HgSO_4$ được sử dụng để loại trừ ảnh hưởng của ion Cl^- . Ngoài ảnh hưởng của ion Cl^- còn phải kể đến sự cản trở của một số chất khử như sunfit, Fe(II), nitrit. Tuy nhiên, ở lượng nhỏ thì sự cản trở của chúng được xem là không đáng kể [48].

Hỗn hợp phản ứng: hòa tan 10,216 g $K_2Cr_2O_7$ đã được sấy ở nhiệt độ 105 °C sau đó thêm 167 mL dung dịch H_2SO_4 và 33,3 g $HgSO_4$. Để nguội và định mức đến 1000 mL bằng nước cất.

Hỗn hợp xúc tác: pha 5,5 g Ag_2SO_4 trong 1 kg dung dịch H_2SO_4 đặc ($d = 1,84$ g/mL) có thể khuấy hoặc để cho Ag_2SO_4 tan hết mới sử dụng.

Pha dung dịch chuẩn kalihidrophtalat: sấy sơ bộ một lượng kalihidrophtalat ở 105 °C. Sau đó cân 212,5 mg kalihidrophtalat pha và định mức vào bình 250 mL (dung dịch này có nồng độ 1mg O_2 /mL).

Xây dựng đường chuẩn: từ dung dịch chuẩn kalihidrophtalat có COD tương đương 1000 mg/L, pha loãng với các tỉ lệ khác nhau để thu được các dung dịch có các giá trị COD là 0, 50, 100, 150, 200, 300, 400 mg/L. Lấy 2,5 mL mỗi dung dịch chuẩn ở trên vào ống phá mẫu, sau đó thêm vào 3,5 mL hỗn hợp xúc tác và 1,5 mL hỗn hợp phản ứng [48].



Hình 2.9. Ảnh máy phá mẫu COD.

2.3.7. Xác định điểm đẳng điện pH_{pzc} của vật liệu xúc tác hấp phụ

Trong quá trình quang xúc tác dị thể, pH là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến điện tích, kích thước và khả năng phân tán của các hạt xúc tác do đó ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Tùy bản chất của xúc tác quang sử dụng, tại bất kỳ giá trị pH nào cũng ảnh hưởng đến điểm đẳng điện pH_{pzc} hay điện tích bề mặt của vật liệu quang xúc tác. pH_{pzc} là điểm mà tại đó điện tích bề mặt của vật liệu bằng 0. Tại điểm đẳng điện, sự tương tác giữa các hạt xúc tác và chất

ô nhiễm là tối thiểu do không có bất kỳ lực tương tác tĩnh điện nào. Khi dung dịch có pH nhỏ hơn pH_{pzc} của vật liệu, điện tích bề mặt của chất xúc tác tích điện dương và tạo ra lực hút tĩnh điện với các hợp chất mang điện tích điện âm làm tăng khả năng hấp phụ. Ở pH lớn hơn giá trị pH_{pzc} của vật liệu, bề mặt chất xúc tác tích điện âm và khó tương tác với các hợp chất tích điện âm trong nước. Vì thế các pH khác nhau sẽ ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của chất xúc tác.

Tiến hành thí nghiệm xác định pH_{pzc} :

Chuẩn bị các bình nón chứa 50 mL $NaNO_3$ 0.1 N có pH = 3, 5, 7, 9, 11 và 0,025 g vật liệu $CoFe_2O_4/MIL-101(Fe)/rGO$. Cho vào máy lắc trong khoảng 24 giờ sau đó lấy ra đo lại các giá trị pH.

Tính toán pH_{pzc} : $\Delta pH = pH_s - pH_t$

Trong đó pH_t và pH_s là các giá trị pH đo được ban đầu và sau khi cho vật liệu vào dung dịch $NaNO_3$.

pH_{pzc} được xác định bằng cách vẽ đồ thị sự phụ thuộc của ΔpH vào các giá trị pH ban đầu. pH_{pzc} là điểm mà đường cong ΔpH theo pH cắt đường $\Delta pH = 0$.

2.4. Nghiên cứu, đánh giá khả năng xử lý TC bằng phương pháp kích hoạt PS

2.4.1. Đánh giá sơ bộ hiệu quả xử lý TC bởi PS không có mặt chất xúc tác

Để đánh giá hiệu suất xử lý kháng sinh bởi PS, trước hết tiến hành nghiên cứu khả năng xử lý TC trong điều kiện chỉ có PS mà không có xúc tác. Thí nghiệm được thực hiện với quy trình sau:

Bước 1: Chuyển 200 mL dung dịch TC 10 mg/L vào cốc 250 mL.

Bước 2: Thêm 1 g/L PS vào hỗn hợp, đặt hỗn hợp lên máy khuấy từ ở 200 vòng/phút.

Bước 3: Tại các khoảng thời gian 0, 15, 30, 45, 60 phút lấy 5 mL dung dịch, lọc và đem đi đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 358 nm để xác định lượng TC còn lại.

Hiệu suất phân hủy TC (H%) được tính theo công thức sau:

$$H (\%) = 100.(C_0 - C_t)/C_0 \quad (23)$$

trong đó C_0 (mg/L): nồng độ ban đầu của TC và C_t (mg/L): nồng độ TC tại các khoảng thời gian t (phút).

2.4.2. Đánh giá hiệu quả xử lý TC xúc tác bởi các vật liệu đã tổng hợp

Đánh giá hiệu suất xử lý TC xúc tác bởi các vật liệu xúc được đánh giá thông qua quy trình sau:

Bước 1: Chuyển 200 mL dung dịch TC 10 mg/L vào cốc 250 mL.

Bước 2: Chuyển 0,2 g/L vật liệu xúc tác vào cốc đã chuẩn bị dung dịch TC.

Bước 3: Khuấy hỗn hợp trong bóng tối 5 phút để hấp phụ một phần vật liệu, sau đó thêm 1 g/L PS vào hỗn hợp.

Bước 4: Tại các khoảng thời gian 0, 15, 30, 45, 60 phút lấy 5 mL dung dịch, lọc và đem đi đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 358 nm để xác định nồng độ TC còn lại.

Hiệu suất phân hủy TC (H%) của chất xúc tác được tính theo phương trình 23, trong đó C_0 (mg/L): nồng độ ban đầu của TC và C_t (mg/L): nồng độ TC sau phản ứng.

Các thí nghiệm nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kích hoạt PS được tiến hành tương tự trong cùng điều kiện.

2.4.3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kích hoạt PS

2.4.3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phản ứng được khảo sát trong khoảng giá trị từ 3 đến 11 (các điểm pH: 3, 5, 7, 9, 11) trên dung dịch TC có nồng độ ban đầu 10 mg/L. Thí nghiệm được tiến hành theo đúng quy trình đã được làm trước đó (như mô tả trong mục 2.5.2). Mục tiêu của quá trình này là nhằm xác định giá trị pH tối ưu, tương ứng với điều kiện mà hiệu suất phân hủy TC đạt giá trị cao nhất.

2.4.3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ xúc tác

Để xác định ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu đến hiệu quả xử lý, thí nghiệm được thực hiện với điều kiện pH tối ưu đã tìm được từ nghiên cứu trước. Cụ thể, bổ sung vật liệu xúc tác với các liều lượng khác nhau, bao gồm: 0,1 g/L; 0,15 g/L; 0,2 g/L; 0,25 g/L và 0,3 g/L vào dung dịch TC 10 mg/L. Các mẫu này sau đó được tiến hành theo đúng quy trình đã nêu tại mục 2.5.2. Thông qua việc so sánh hiệu suất xử lý giữa các nồng độ, giá trị tối ưu cho lượng vật liệu sử dụng sẽ được xác định, đây là điểm mà tại đó khả năng loại bỏ TC là hiệu quả nhất.

2.4.3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $K_2S_2O_8$

Để đánh giá vai trò của $K_2S_2O_8$ (PS), thí nghiệm được tiến hành nhằm tìm ra nồng độ $K_2S_2O_8$ (PS) tối ưu. Cụ thể, các dung dịch TC 10 mg/L được điều chỉnh về pH tối ưu và được thêm vào một lượng xúc tác tối ưu. Sau đó, các nồng độ $K_2S_2O_8$ khác nhau (0,5; 0,75; 1,0; 1,25 và 2,0 g/L) lần lượt được thêm vào, sau đó các thí nghiệm được tiến hành như quy trình tại mục 2.5.2. Thông qua việc so sánh hiệu suất xử lý giữa các mẫu, nồng độ tối ưu của $K_2S_2O_8$ sẽ được xác định, đây là giá trị mà tại đó hiệu quả loại bỏ TC là cao nhất, cân bằng giữa việc tạo ra gốc tự do và các phản ứng phụ không mong muốn.

2.4.3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ TC

Ảnh hưởng của nồng độ TC ban đầu đến hiệu suất xử lý được đánh giá thông qua một loạt thí nghiệm. Cụ thể, các dung dịch TC với nồng độ ban đầu khác nhau (5, 10, 15, 20, 25 mg/L) được tiến hành theo quy trình như mục 2.5.2 với các điều tối ưu đã khảo sát (pH và nồng độ xúc tác, nồng độ $K_2S_2O_8$). Qua đó tìm ra ngưỡng nồng độ TC tối ưu mà tại đó quá trình xúc tác đạt hiệu suất phân hủy cao nhất.

2.4.4. Nghiên cứu động học của phản ứng phân hủy TC

Phân tích động học là một bước quan trọng trong đánh giá tốc độ phản ứng. Động học của quá trình xúc tác được nghiên cứu bằng cách sử dụng các nồng độ ban đầu khác nhau của TC (0 - 25 mg/L) với lượng xúc tác tối ưu ở điều kiện trước.

Từ các số liệu thực nghiệm thu được trong quá trình xử lý các chất ô nhiễm, tiến hành đánh giá động học của các phản ứng thông qua mô hình động học giả bậc 0 (Pt. 24), bậc 1 (Pt. 25) và bậc 2 (Pt. 26) như sau:

$$C_0 - C_t = kt \quad (24)$$

$$\ln C_0/C_t = kt \quad (25)$$

$$(C_0 - C_t)/(C_0 * C_t) = kt \quad (26)$$

Trong đó: C_0 : nồng độ kháng sinh ban đầu (mg/L);
 C_t : nồng độ kháng sinh tại thời điểm t phút (mg/L);
k: hằng số tốc độ biểu kiến;
t: là thời gian phản ứng (phút) .

Từ quả thực nghiệm, xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của C_0-C_t , $\ln C_0/C_t$, $(C_0-C_t)/(C_0 \cdot C_t)$ vào thời gian t . Giá trị hằng số tốc độ phản ứng k là độ dốc của đồ thị, giá trị k được sử dụng để so sánh tốc độ phản ứng phân hủy của các vật liệu khác nhau hoặc dưới các điều kiện phản ứng khác nhau, ngoài ra còn sử dụng hệ số tương quan (R^2) để đánh giá độ tin cậy của giá trị k đó.

2.4.5. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu

Thí nghiệm đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác được tiến hành trong các điều kiện tối ưu đã được xác định từ các nghiên cứu trước đó (bao gồm pH, hàm lượng vật liệu, nồng độ PS và nồng độ TC). Sau mỗi chu trình phản ứng, chất xúc tác được thu hồi nhờ tính chất từ tính bằng nam châm, sau đó được rửa sạch liên tiếp bằng axeton và nước cất nhằm loại bỏ hoàn toàn các tạp chất bám trên bề mặt. Cuối cùng, vật liệu được sấy khô ở 65 °C trong 24 giờ để chuẩn bị cho chu kỳ tiếp theo. Quy trình này được lặp lại nhằm đánh giá độ bền và sự ổn định hoạt tính xúc tác qua các lần sử dụng.

2.4.6. Nghiên cứu cơ chế và con đường phân huỷ TC

2.4.6.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của các tác nhân oxi hoạt động đến hiệu quả xử lý TC

Để xác định vai trò của các tác nhân oxi hoá trung gian trong quá trình kích hoạt PS phân huỷ chất kháng sinh ô nhiễm, làm cơ sở đề xuất cơ chế phản ứng kích hoạt PS của các vật liệu tổng hợp. Thí nghiệm khảo sát dựa trên các điều kiện tối ưu: pH, lượng vật liệu, nồng độ TC được điều chỉnh ở pH tối ưu như đã tìm được ở các thí nghiệm trước. Các chất bắt gốc được sử dụng: axit ascorbic nồng độ 10 mM (bắt gốc $SO_4^{\cdot-}$ và $O_2^{\cdot-}$) [33,64], tert-butyl alcohol nồng độ 100 mM (bắt gốc $HO^{\cdot}$) [115], NaN_3 nồng độ 10 mM (bắt 1O_2) [115] và $Na_2S_2O_3$ nồng độ 10 mM (bắt gốc $SO_4^{\cdot-}$) [33]. Các bước tiến hành thí nghiệm được thực hiện tương tự như ở mục 2.5.2.

2.4.6.2. Nghiên cứu các con đường phân huỷ TC

Phân tích các chất trung gian hình thành trong quá trình phân huỷ kháng sinh TC. Các chất trung gian hình thành trong quá trình phân huỷ kháng sinh TC được phát hiện bằng máy sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS-8045, Shimadzu). Các điều kiện và quy trình

phân tích như sau: Pha động A: axit formic 0,1% và pha động B: acetonitril được sử dụng trong phép đo. Độ dốc như sau: 0–2 phút 100% A, 2–3 phút gradien tuyến tính đến 40% A, 3–5 phút 60% A, 5–10 phút 0% A, 10–10,5 100% A. Nhiệt độ cột là 40 °C, tốc độ dòng dung dịch phản ứng và thể tích tiêm là 0,5 mL/phút và 5 µL. MS hoạt động ở chế độ ion dương với năng lượng va chạm là 10 V và được quét trên dải khối lượng từ 50 đến 500 m/z. Cuối cùng, các hợp chất trung gian trong dung dịch được ước tính dựa trên giá trị m/z ở chế độ phát hiện ESI+.

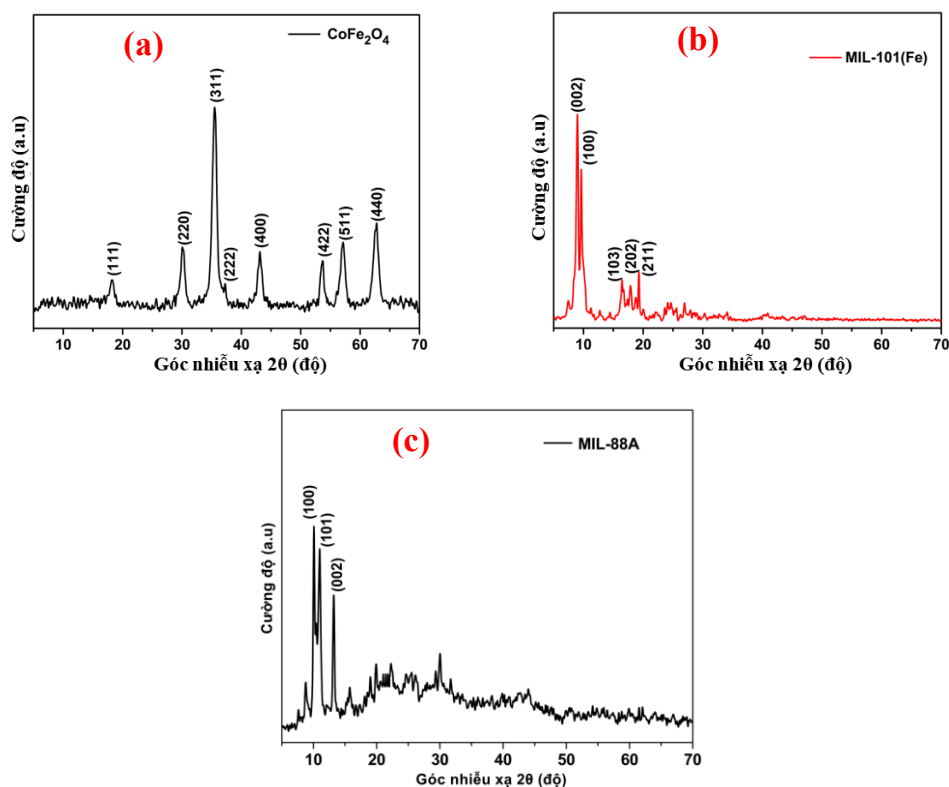
2.5. Nghiên cứu xử lý nước thải thực tế

Để đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của chất xúc tác CoMrGO, một mẫu nước thải đã được thu thập từ một trang trại chăn nuôi lợn tại huyện Chương Mỹ, Hà Nội. Ban đầu, mẫu được xử lý sơ bộ bằng cách lọc qua giấy lọc định tính để loại bỏ chất rắn lơ lửng, sau đó phân tích nồng độ các ion, nồng độ TC và nhu cầu oxy hóa học (COD) bằng các thiết bị Ion chromatograph ICA-7000 (DKK-TOA), UV-Vis UH5300 (Hitachi), COD HI839800 (Hanna). Nước thải được xử lý bằng quá trình kích hoạt PS trong điều kiện tối ưu: [Cat.] = 0.2 g/L and [PS] = 0.75 g/L. Các bước tiến hành thí nghiệm được thực hiện tương tự như ở mục 2.5.2. Sau đó, đánh giá mức độ khoáng hóa của các chất ô nhiễm hữu cơ, chỉ số COD trong các dung dịch trước và sau quá trình xử lý trong điều kiện tối ưu đã được phân tích. Quy trình xác định COD được thực hiện theo quy chuẩn ISO 6060: 1989.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

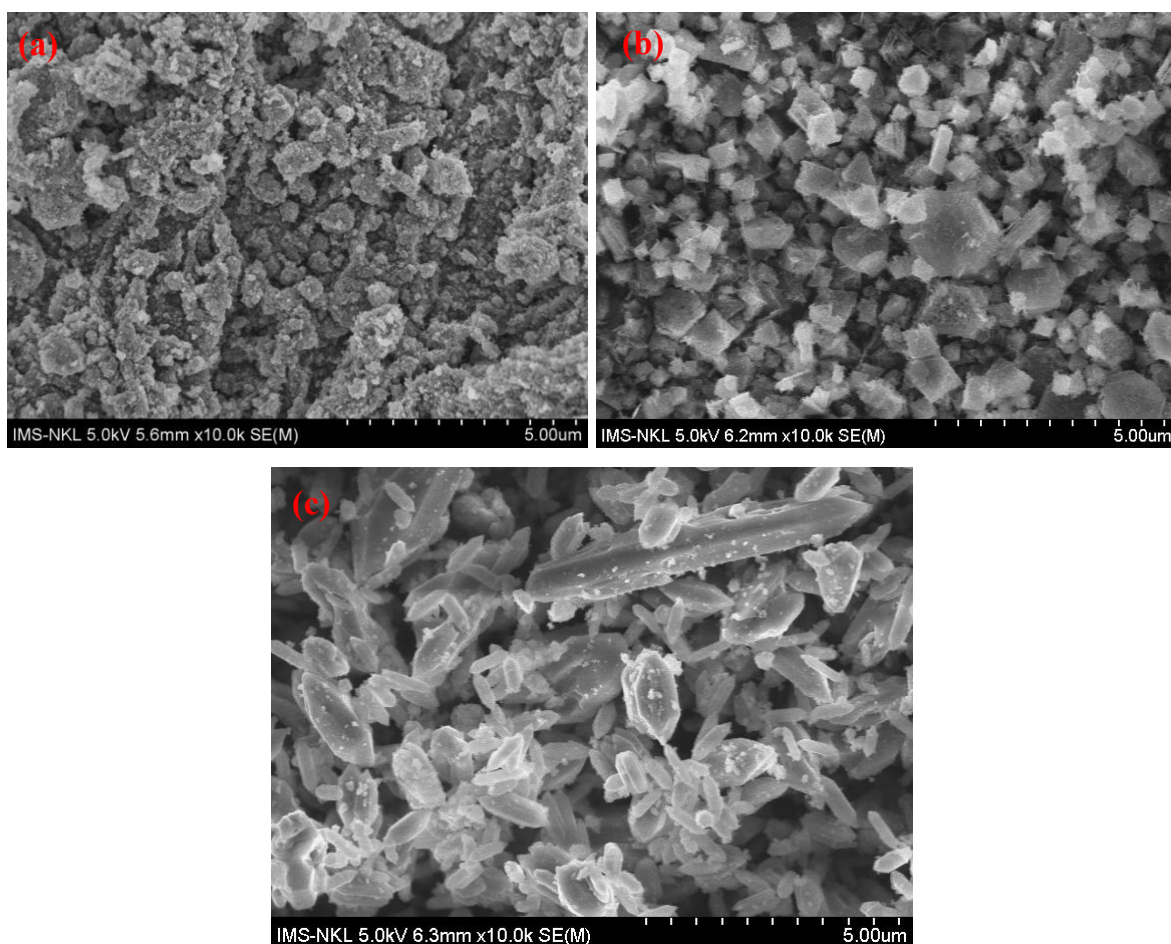
3.1. Kết quả tính chất các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A

Để đánh giá tính chất các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A được tổng hợp dựa trên quy trình tham khảo đã được công bố trước đó [137,50], nghiên cứu đã tiến hành phân tích XRD, SEM, EDX, FT-IR. Kết quả XRD trên Hình 3.1a-c cho thấy CoFe_2O_4 có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta = 18,22^\circ$; $30,11^\circ$; $35,5^\circ$; $37,26^\circ$; $43,17^\circ$; $53,76^\circ$; $57,12^\circ$; $62,81^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), phù hợp với các nghiên cứu trước đó [137,96]. Kết quả XRD của MIL-101(Fe) cho thấy các đỉnh quan sát được tại 2θ là $8,99^\circ$; $9,56^\circ$; $17,91^\circ$; $19,25^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (220), (311), (511) và (852) [63,165]. Kết quả XRD của MIL-88A ở hình 3.1c cho thấy các đỉnh đặc trưng tại $2\theta = 8,8^\circ$; $10,1^\circ$; $13,2^\circ$; tương ứng với các mặt (1 0 0), (1 0 1), (002) [137]. Điều này chứng tỏ vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A có thành phần pha ổn định và độ kết tinh cao, tạo nền tảng thuận lợi cho quá trình lai ghép và khai thác các đặc tính xúc tác trong các nghiên cứu tiếp theo.



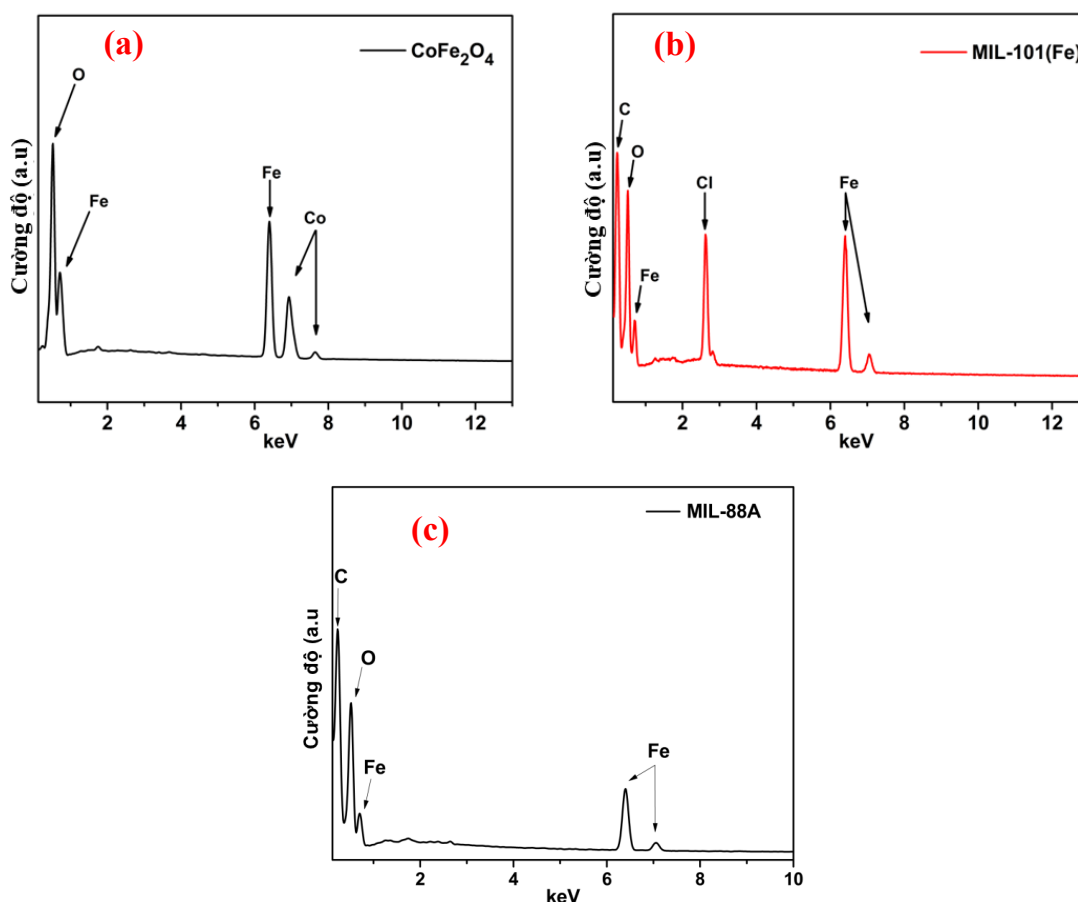
Hình 3.1. Phổ XRD của vật liệu CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c)

Đặc điểm hình thái bề mặt của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A được phân tích bằng ảnh hiển vi điện tử quét SEM. Như thể hiện trong Hình 3.2a, CoFe_2O_4 là các hạt dạng hình cầu; tuy nhiên, các hạt không phân tán hoàn toàn mà tạo thành cụm hạt do lực hút từ tính đặc trưng của vật liệu ferrit, tương tự nghiên cứu trước đó [23]. Hình 3.2b, vật liệu MIL-101(Fe) cho thấy cấu trúc dạng bát diện hình thoi xếp chồng lên nhau, tạo cấu trúc khá xốp, phù hợp với báo cáo đã công bố trước đó [92]. Vật liệu MIL-88A (Hình 3.2c) có hình dạng que lục giác, tạo thành các kênh rỗng, độ xốp lớn, là chất xúc tác tiềm năng trong xử lý chất ô nhiễm [137]. Điều này chứng tỏ quy trình tổng hợp CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe) đã sử dụng tạo ra sản phẩm có hình thái ổn định, có độ tin cậy cao và tạo cơ sở vững chắc cho quá trình lai ghép nhằm nâng cao tính chất xúc tác của hệ vật liệu.



Hình 3.2. Ảnh SEM của vật liệu CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c).

Kết quả đo phổ tán xạ năng lượng tia X- EDX được trình bày trong Hình 3.3a-c cho thấy các thành phần nguyên tố của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A. Cụ thể, kết quả trong Bảng 3.1 cho thấy CoFe_2O_4 xuất hiện các peak đặc trưng cho nguyên tố Fe (50,96% wt. tại vị trí 0,71; 6,41 keV); nguyên tố Co (28,21% wt. tại vị trí 6,95; 7,65 keV) và nguyên tố O (20,83% wt. tại vị trí 0,51 keV). Đối với vật liệu MIL-101(Fe), xuất hiện các peak đặc trưng cho nguyên tố Fe (36,21% wt. tại vị trí 0,71; 6,41; 7,06 keV); nguyên tố O (23,06% wt. tại vị trí 0,51 keV); nguyên tố C (34,31% wt. tại vị trí 0,24 keV) và nguyên tố Cl (6,40% wt. tại vị trí 2,63 keV). Tỷ lệ các nguyên tố Fe, O và C lần lượt là 35,72%, 20,36% và 43,92% (wt./wt.) đối với vật liệu MIL-88A. Kết quả EDX cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố đặc trưng đối với từng vật liệu CoFe_2O_4 (Fe, Co, O), MIL-101(Fe) (Fe, Cl, O, C) và MIL-88A (Fe, O, C) đúng theo thành phần lý thuyết và không phát hiện nguyên tố lạ, chứng tỏ vật liệu tổng hợp có độ tinh khiết cao và thành phần nguyên tố ổn định.



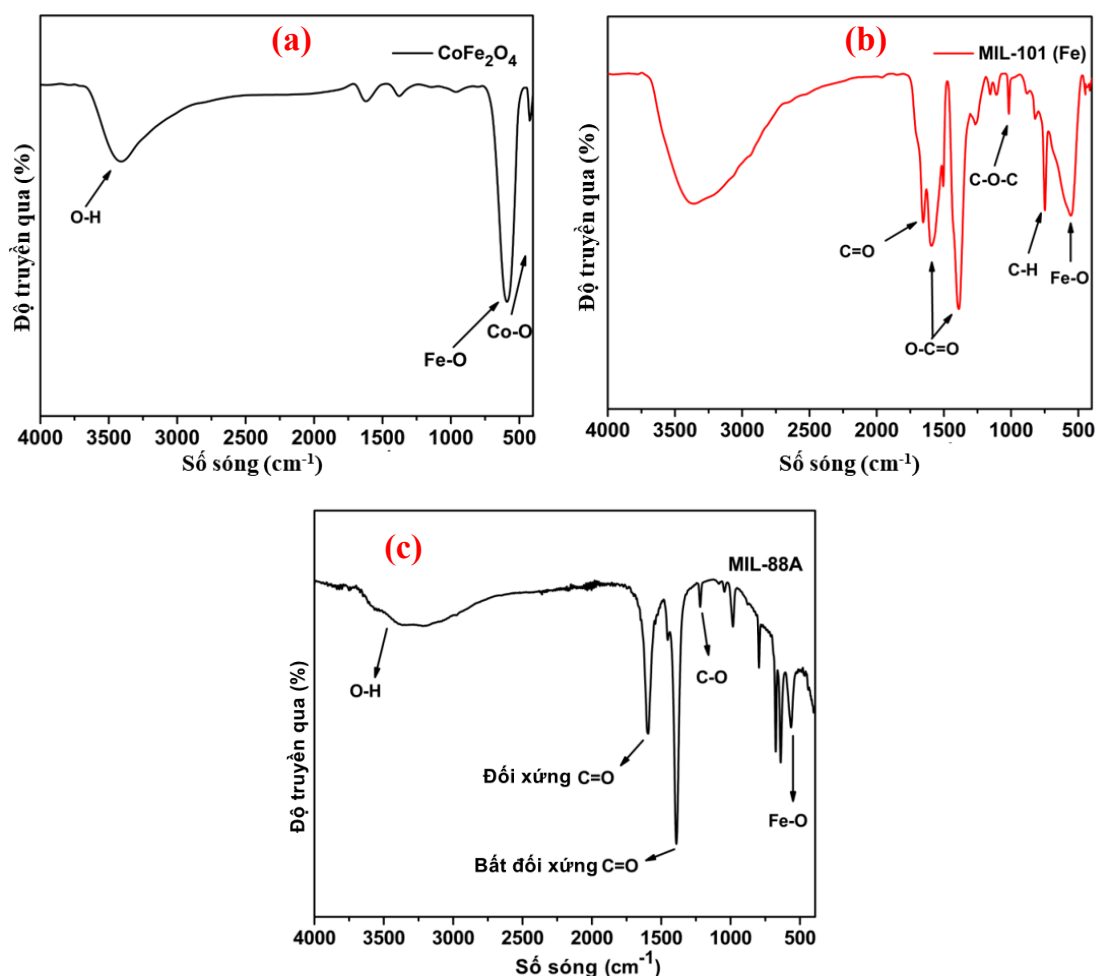
Hình 3.3. Kết quả EDX của CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c).

Bảng 3.1. Thành phần nguyên tố của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A.

Đơn vị tính: % khối lượng

Tên vật liệu	Co	Fe	O	C	Cl
CoFe_2O_4	28,21	50,96	20,83	0	0
MIL-88A	0	35,72	20,36	43,92	0
MIL-101(Fe)	0	36,21	23,06	34,31	6,4

Kết quả đo quang phổ hồng ngoại của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A được trình bày trong Hình 3.4a-c, cho thấy các dao động liên kết đặc trưng của từng vật liệu. CoFe_2O_4 có dao động hấp thụ ở 418 cm^{-1} và 600 cm^{-1} do dao động kéo dài của oxit kim loại trong nhóm phức bát diện Co(II)-O^{2-} và Fe(III)-O^{2-} của nhóm tứ diện của CoFe_2O_4 , phù hợp với nghiên cứu trước đó [137]. Các dao động đặc trưng ở 543 cm^{-1} , 752 cm^{-1} , 1014 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} và 1654 cm^{-1} đặc trưng của vật liệu MIL-101(Fe). Cụ thể, dao động ở 543 cm^{-1} được gán cho liên kết Fe-O trong khung hữu cơ kim loại. Các dao động ở 752 cm^{-1} và 1014 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động của C-H và C-O-C. Các dao động nằm ở 1392 và 1595 cm^{-1} biểu thị các dao động đối xứng và không đối xứng của nhóm O-C=O. Ngoài ra, dao động ở 1654 cm^{-1} tương ứng với liên kết C=O trong các nhóm carboxylate, phù hợp với nghiên cứu trước đó [92]. Trong hình 3.4c, MIL-88A đã có sự hiện diện của các đỉnh đặc trưng tại 554 cm^{-1} , 674 cm^{-1} , 1296 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} , 3324 cm^{-1} lần lượt được quy cho Fe-O, C-H uốn cong ra khỏi mặt phẳng của olefin, C-O, dao động kéo dài không đối xứng C=O, dao động kéo dài đối xứng C=O [137]. Ngoài ra, dao động rộng trong khoảng $2700 - 3700\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết kéo dài của nhóm O-H có trong H_2O hấp phụ lên bề mặt vật liệu [13]. Kết quả FT-IR cho thấy các dao động liên kết đặc trưng của CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó, chứng tỏ các vật liệu thu được giữ được cấu trúc ổn định, có độ tinh khiết cao với các nhóm chức đặc trưng. Điều này khẳng định độ tin cậy của phương pháp tổng hợp các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A.



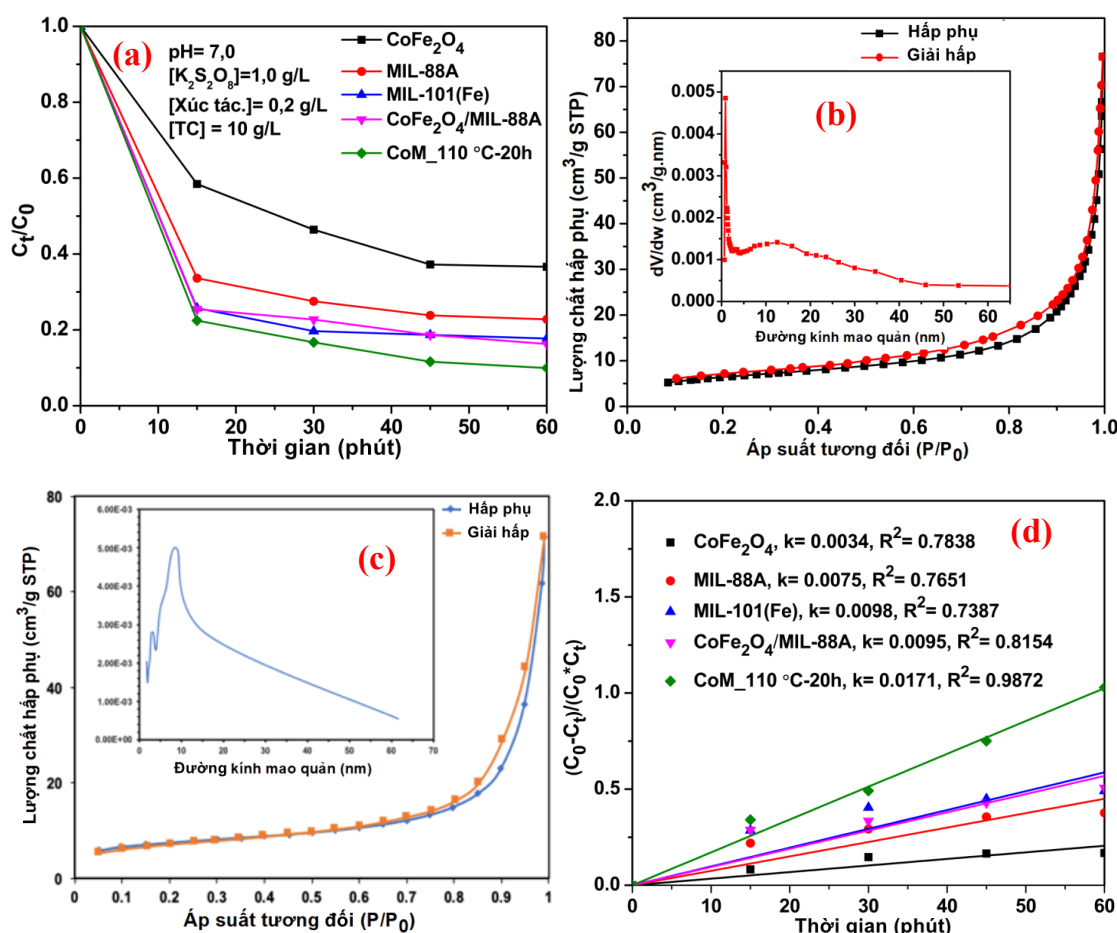
Hình 3.4. Kết quả FT-IR của CoFe₂O₄ (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c).

Từ những phân tích về XRD, SEM, EDX và FT-IR cho thấy vật liệu CoFe₂O₄, MIL-101(Fe) và MIL-88A được tổng hợp theo quy trình tham khảo từ các nghiên cứu trước đây đều có thành phần pha ổn định, hình thái bề mặt đặc trưng và các dao động liên kết đặc trưng rõ ràng. Các vật liệu thu được duy trì được cấu trúc khung (MIL-101(Fe) và MIL-88A) cũng như đặc trưng tinh thể, tạo nền tảng vững chắc cho quá trình lai ghép và nghiên cứu tính chất xúc tác ở các giai đoạn tiếp theo.

3.2. So sánh hoạt tính xúc tác giữa các vật liệu CoFe₂O₄, MIL-101(Fe), MIL-88A, các hệ vật liệu CoFe₂O₄/MIL-88A và CoFe₂O₄/MIL-101(Fe)

Mục đích của phần này là so sánh hiệu quả xử lý TC bằng phương pháp kích hoạt PS xúc tác bởi các vật liệu CoFe₂O₄, MIL-88A, MIL-101(Fe), CoFe₂O₄/MIL-88A và vật liệu CoFe₂O₄/MIL-101(Fe) nhằm tìm ra vật liệu tốt nhất để sử dụng cho

nghiên cứu tiếp theo. Trong đó, vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ được tổng hợp ở điều kiện tối ưu được tổng hợp theo quy trình ở mục 2.2.5), còn vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}$ được tổng hợp ở 110°C trong 20 giờ; cả hai vật liệu đều được tổng hợp với tỉ lệ thành phần pha về khối lượng là 1:1). Một dãy thí nghiệm phân hủy TC được thực hiện trong cùng điều kiện: $\text{pH} = 7,0$; $[\text{xúc tác}] = 0,2 \text{ g/L}$, $[\text{PS}] = 1 \text{ g/L}$, $[\text{TC}] = 10 \text{ mg/L}$. Kết quả khảo sát khả năng xử lý TC bằng quá trình kích hoạt PS được xúc tác bởi các vật liệu xúc tác kể trên được trình bày trong Hình 3.5a cho thấy, hiệu suất loại bỏ TC của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-88A, MIL-101(Fe), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ và vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}$ lần lượt đạt giá trị 63,21%; 77,21%; 82,31%; 83,73%, 90,05% sau 60 phút xử lý.



Hình 3.5. So sánh hiệu quả xử lý TC bằng quá trình kích hoạt PS xúc tác bởi các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-88A, MIL-101(Fe), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ và vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}$.

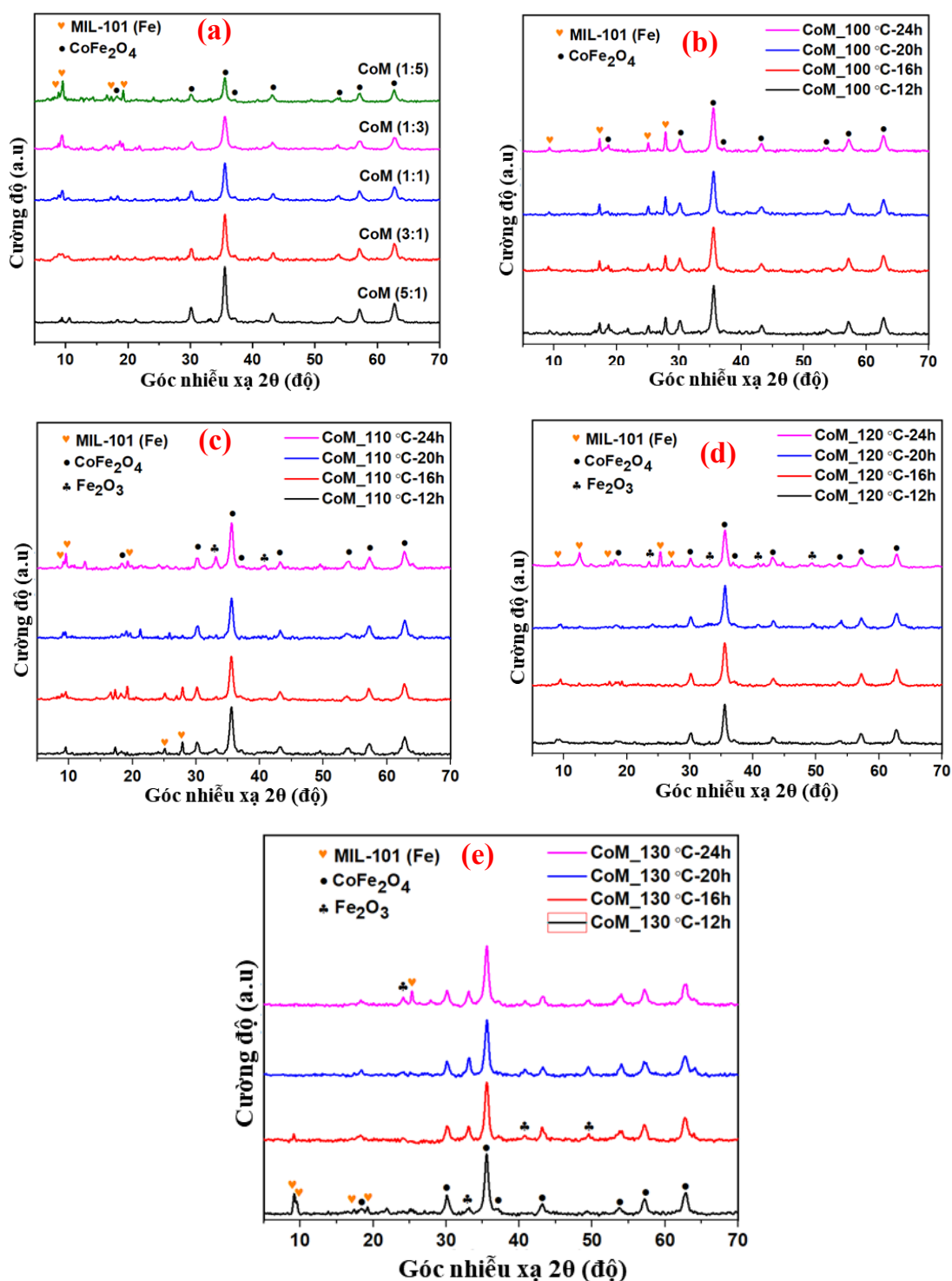
Một điểm đáng chú ý là vật liệu hai thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}$ cho hiệu suất xử lý TC cao hơn đáng kể so với vật liệu hai thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ (90,05% so với 83,73% ở cùng điều kiện). Điều này có thể giải thích là do cấu trúc của MIL-101(Fe) xốp hơn so với MIL-88A. Cụ thể, kết quả BET ở Hình 3.5b-c cho thấy vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}$ có diện tích bề mặt riêng và cấu trúc xốp hơn so với vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ (diện tích $28,84 \text{ m}^2/\text{g}$ so với $25,48 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính mao quản trung bình đạt $21,15 \text{ nm}$ so với $16,09$; thể tích mao quản đạt $0,11$ so với $0,093 \text{ cm}^3/\text{g}$). Điều này chỉ ra rằng MIL-101(Fe) cho phép cung cấp nhiều diện tích bề mặt và lỗ xốp hơn để các hạt nano CoFe_2O_4 phân tán, từ đó cung cấp được nhiều tâm hoạt động hơn cho các phản ứng phân hủy TC, tối đa hóa hiệu ứng cộng hưởng của vật liệu ghép, giúp phản ứng phân hủy TC diễn ra tốt hơn so với MIL-88A. Hình 3.5d khẳng định luận điểm đó thông qua mô hình động học giả bậc 2 của quá trình xử lý TC được xúc tác bởi các vật liệu. Đây là mô hình thường được áp dụng cho các phản ứng kích hoạt PS bằng xúc tác dị thể [149]. Cụ thể, hệ số tương quan R^2 của các đường hồi quy phương trình động học đạt giá trị nằm trong khoảng 0,7387 đến 0,9872; cho thấy quá trình xử lý TC tuân theo mô hình theo bậc 2 là chính xác. Hằng số tốc độ phản ứng ứng với vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)}$ đạt giá trị $0,0171 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ trong khi giá trị này đối với $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ chỉ đạt $0,0095 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$. Thậm chí, vật liệu đơn MIL-101(Fe) cho hằng số tốc độ phản ứng vẫn lớn hơn chút ít so với vật liệu ghép $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ ($0,0098$ vs $0,0095 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$). Các vật liệu MIL-88A, và CoFe_2O_4 còn cho các hằng số tốc độ phản ứng nhỏ hơn nữa, và lần lượt đạt các giá trị $0,0075 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ và $0,0034 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$. Như vậy vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ không chỉ có hiệu suất xử lý cao hơn mà còn cho tốc độ phản ứng nhanh hơn so với vật liệu ghép trên nền MIL-88A ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$) và các vật liệu đơn MIL-101(Fe), MIL-88A, và CoFe_2O_4 . Do vậy, hệ vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ được lựa chọn là vật liệu ghép để nghiên cứu cho các thí nghiệm tiếp theo, bao gồm tìm điều kiện tối ưu về tỷ lệ thành phần, nhiệt độ, thời gian để tổng hợp vật liệu hai thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ có hoạt tính xúc tác lớn nhất làm cơ sở để tổng hợp vật liệu ba thành phần trên nền $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$.

3.3. Kết quả tổng hợp hệ vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$ ở các điều kiện khác nhau

Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})$, được viết tắt là (CoM) với các tỷ lệ khác nhau về khối lượng giữa CoFe_2O_4 và $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ được ký hiệu là CoM (5:1); CoM (3:1); CoM (1:1); CoM (1:3); CoM (1:5), tương ứng với các tỷ lệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe}) = 5/1; 3/1; 1/1; 1/3$ và $1/5$, được tổng hợp trong cùng điều kiện dựa trên công bố trước đó [50,125]. Sau đó, các vật liệu với tỷ lệ này được phân tích XRD, EDX, FT-IR, đánh giá hoạt tính xúc tác, từ đó lựa chọn ra tỷ lệ tối ưu nhất, làm cơ sở để tổng hợp hệ vật liệu ba thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{rGO}$. Các kết quả được trình bày trong phần tiếp theo.

3.3.1. Giảm nhiễu xạ tia X

Từ Hình 3.6, kết quả phân tích nhiễu xạ tia X đã chứng minh việc tổng hợp thành công vật liệu composite CoM. Các giản đồ nhiễu xạ cho thấy, dù tỷ lệ khối lượng giữa hai thành phần thay đổi, tất cả các mẫu đều thể hiện rõ sự hiện diện đồng thời của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng. Cụ thể, pha spinel CoFe_2O_4 được đặc trưng bởi các đỉnh tại $18,22^\circ; 30,11^\circ; 35,5^\circ; 37,26^\circ; 43,17^\circ; 53,76^\circ; 57,12^\circ; 62,81^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) [137,96]. Bên cạnh đó, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các giá trị 2θ là $8,99^\circ; 9,56^\circ; 17,91^\circ; 19,25^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (220), (311), (511) và (852) của $\text{MIL-101}(\text{Fe})$ [63,165]. Cường độ của các đỉnh này biến đổi tương ứng với tỷ lệ phối trộn, khẳng định khả năng kiểm soát thành phần vật liệu dựa trên việc thay đổi tỷ lệ các thành phần. Điều quan trọng là vị trí các đỉnh không bị dịch chuyển, cho thấy cấu trúc tinh thể của mỗi pha được bảo toàn trong quá trình tổng hợp, không tạo ra sản phẩm phụ.



Hình 3.6. Giảm đồ XRD của vật liệu CoM ở các tỷ lệ khác nhau (a), CoM _100 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (b), CoM _110 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (c), CoM _120 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (d), CoM _130 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (e).

Dựa trên kết quả XRD (Hình 3.6b), vật liệu CoM tổng hợp ở 100 °C trong các thời gian 12 h, 16 h, 20 h, 24 h đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CoFe_2O_4 tại các góc 2θ : 18,22°; 30,11°; 35,5°; 37,26°; 43,17°; 53,76°; 57,12°; 62,81° tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440). Trong khi đó, pha MIL-101(Fe) chỉ quan sát thấy các mặt mạng (220) và (511) ở $2\theta = 8,99^\circ$ và $17,91^\circ$. Sự vắng mặt của các mặt mạng khác như (311) và (852) cho thấy độ kết tinh của MIL-101(Fe) còn thấp, chứng tỏ cấu trúc MOF chưa được hình thành hoàn thiện ở điều kiện tổng hợp này.

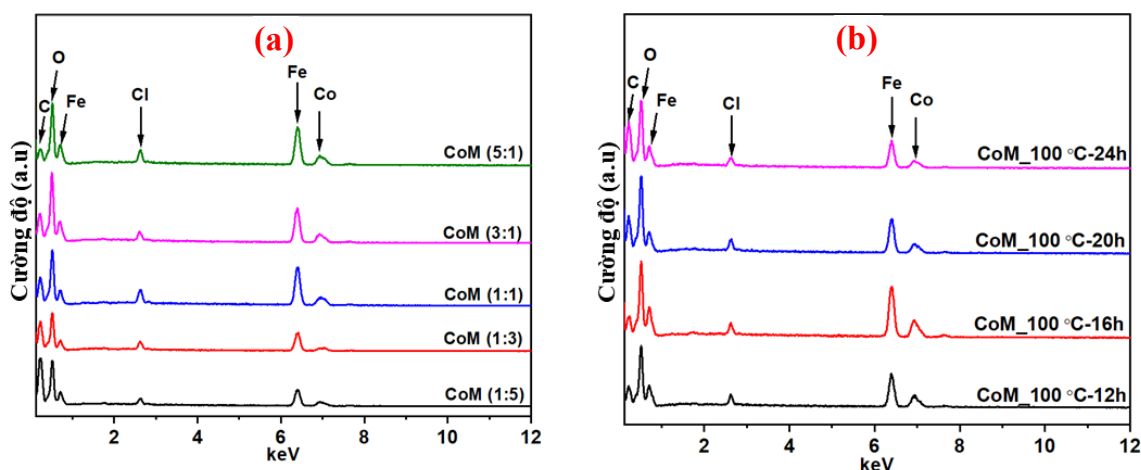
Để tối ưu hóa quy trình tổng hợp vật liệu, ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng cũng đã được khảo sát kỹ lưỡng. Tại 110 °C, thời gian đóng vai trò then chốt. Cụ thể, trong khoảng thời gian ngắn (từ 12 đến 16 h), quá trình hình thành cấu trúc còn chưa hoàn thiện, biểu hiện qua độ kết tinh thấp và sự có mặt của pha vô định hình [175]. Tuy nhiên, khi phản ứng được thực hiện trong 20 h, vật liệu đạt chất lượng cao nhất (Hình 3.6c). Tại điều kiện này, giản đồ XRD cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của cả hai pha đều sắc nét và đầy đủ, đặc biệt là sự xuất hiện trọn vẹn các đỉnh đặc trưng của MIL-101(Fe) tại $8,99^\circ$; $9,56^\circ$; $17,91^\circ$; và $19,25^\circ$; đồng thời không có bất kỳ dấu hiệu nào của tạp chất (Hình 3.6c). Ngược lại, việc kéo dài thời gian đến 24 h tuy làm tăng độ kết tinh của CoFe_2O_4 nhưng lại gây ra sự hình thành không mong muốn của oxit kim loại Fe_2O_3 (Hình 3.6c) [118].

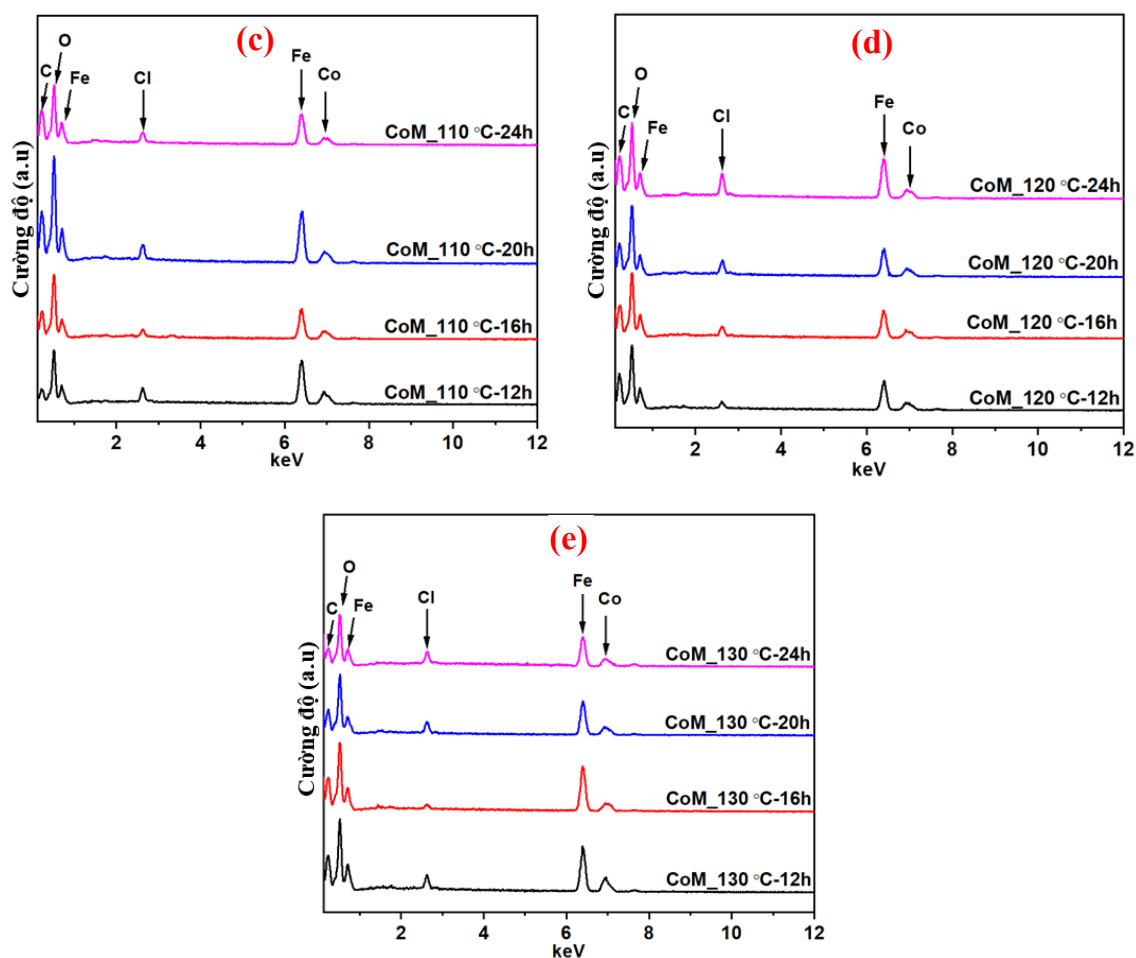
Việc tăng nhiệt độ tổng hợp lên 120 °C và 130 °C cho thấy những tác động bất lợi. Mặc dù nhiệt độ cao giúp đẩy nhanh tốc độ kết tinh ban đầu, ví dụ ở 130 °C, các đỉnh đặc trưng của MIL-101(Fe) đã xuất hiện chỉ sau 12 h nhưng dưới tác động của nhiệt độ cao và thời gian kéo dài, các đỉnh nhiễu xạ của MIL-101(Fe) có xu hướng yếu dần và biến mất (Hình 3.6 d-e). Đồng thời, quá trình phá vỡ cấu trúc MIL-101(Fe) này còn thúc đẩy sự hình thành sớm của pha tạp Fe_2O_3 (Hình 3.6d-e). Từ các phân tích trên, có thể kết luận rằng điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu CoM với cấu trúc hoàn thiện và độ tinh khiết cao là tại 110 °C trong 20 h. Đây là sự cân bằng lý tưởng giữa việc đảm bảo sự kết tinh hoàn toàn và ngăn chặn các phản ứng phụ gây suy thoái vật liệu, đặc biệt thành phần MIL-101(Fe).

3.3.2. Kết quả đo phổ tán xạ năng lượng tia X

Kết quả đo phổ tán xạ năng lượng tia X được trình bày trong Hình 3.7 xác nhận thành phần nguyên tố và đánh giá ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp đến vật liệu composite CoM. Kết quả phân tích từ tất cả các mẫu đều chỉ ra sự hiện diện rõ rệt của các nguyên tố đặc trưng là Co, Fe, O, C và Cl mà không phát hiện thấy tạp chất, khẳng định độ tinh khiết cao của vật liệu thu được.

Một phát hiện quan trọng từ dữ liệu EDX là khả năng kiểm soát chính xác thành phần vật liệu thông qua quy trình tổng hợp. Khi tỷ lệ khối lượng ban đầu của tiền chất CoFe_2O_4 so với MIL-101(Fe) được điều chỉnh tăng lên, thành phần nguyên tố trong sản phẩm cuối cùng cũng thay đổi một cách có hệ thống. Cụ thể, hàm lượng nguyên tố Co (đại diện cho pha CoFe_2O_4) đã tăng dần từ 3,09% lên đến 10,09% khi tăng tỷ lệ từ 1/5 lên 5/1 (Hình 3.7a, Bảng 3.2). Ngược lại, hàm lượng nguyên tố C (đặc trưng cho khung hữu cơ MIL-101(Fe)) lại giảm tương ứng từ 45,13% xuống chỉ còn 3,93% khi tăng tỷ lệ từ 1/5 lên 5/1 (Hình 3.7a, Bảng 3.2). Mối tương quan nghịch rõ ràng này chứng minh tính ưu việt và độ tin cậy của phương pháp, cho phép điều chỉnh thành phần hóa học của vật liệu composite theo ý muốn một cách có chủ đích.





Hình 3.7. Kết quả EDX của các vật liệu CoM ở các tỉ lệ khác nhau (a), CoM_100 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (b), CoM_110 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (c), CoM_120 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (d), CoM_130 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau (e).

Bảng 3.2. Tổng hợp thành phần nguyên tố của vật liệu CoM được khảo sát ở các điều kiện tỉ lệ, nhiệt độ và thời gian khác nhau. (Đơn vị tính: % khối lượng)

Tên vật liệu	Co	Fe	O	C	Cl
Các tỉ lệ CoM					
CoM (1:5)	3,09	11,09	39,51	45,13	1,18
CoM (1:3)	2,77	19,85	45,5	29,33	2,55
CoM (1:1)	6,41	29,82	42,89	17,56	3,33
CoM (3:1)	7,85	28,16	51,34	10,47	0,14

Tên vật liệu	Co	Fe	O	C	Cl
CoM (5:1)	10,09	33,50	49,87	3,93	2,61
CoM_100 °C					
CoM_100 °C-12 h	11,2	29,94	50,45	5,3	3,11
CoM_100 °C-16 h	13,01	33,59	45,90	5,05	2,45
CoM_100 °C-20 h	8,68	30,23	50,95	7,11	3,03
CoM_100 °C-24 h	5,42	17,99	58,56	16,40	1,63
CoM_110 °C					
CoM_110 °C-12 h	11,53	33,74	44,13	7,42	3,18
CoM_110 °C-16 h	7,6	25,00	52,06	13,42	1,92
CoM_110 °C-20 h	5,94	26,52	51,32	13,86	2,36
CoM_110 °C-24 h	5,2	22,59	44,42	25,48	2,31
CoM_120 °C					
CoM_120 °C-12 h	6,77	23	49,36	19,39	1,48
CoM_120 °C-16 h	6,21	24,28	49,81	17,40	2,3
CoM_120 °C-20 h	6,33	24,54	52,20	13,72	3,21
CoM_120 °C-24 h	5,22	34,22	45,51	10,98	4,07
CoM_130 °C					
CoM_130 °C-12 h	5,77	23,85	42,50	25,33	2,55
CoM_130 °C-16 h	4,62	33,96	46,92	13,51	0,99
CoM_130 °C-20 h	3,29	28,06	46,86	19,32	2,47
CoM_130 °C-24 h	3,97	40,25	36,91	15,90	2,97

Nghiên cứu cũng cho thấy quá trình hình thành vật liệu CoM cực kỳ nhạy cảm với nhiệt độ và thời gian phản ứng, trong đó tồn tại một điều kiện tối ưu. Trong khoảng nhiệt độ phù hợp nhất từ 100–110 °C, sự cân bằng giữa quá trình kết tinh và phân tán được thiết lập (Hình 3.7b-c, Bảng 3.2). Ở 100 °C, thời gian phản ứng 16 giờ được xác định là tối ưu cho sự phân tán của các hạt nano CoFe_2O_4 lên MIL-101(Fe) khi hàm lượng Co đạt cực đại (13,01%), ứng với tỷ lệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)} = 1:1$. Tuy nhiên, nếu kéo dài thời gian hơn, hàm lượng C lại tăng lên từ 5,3% lên 16,4%

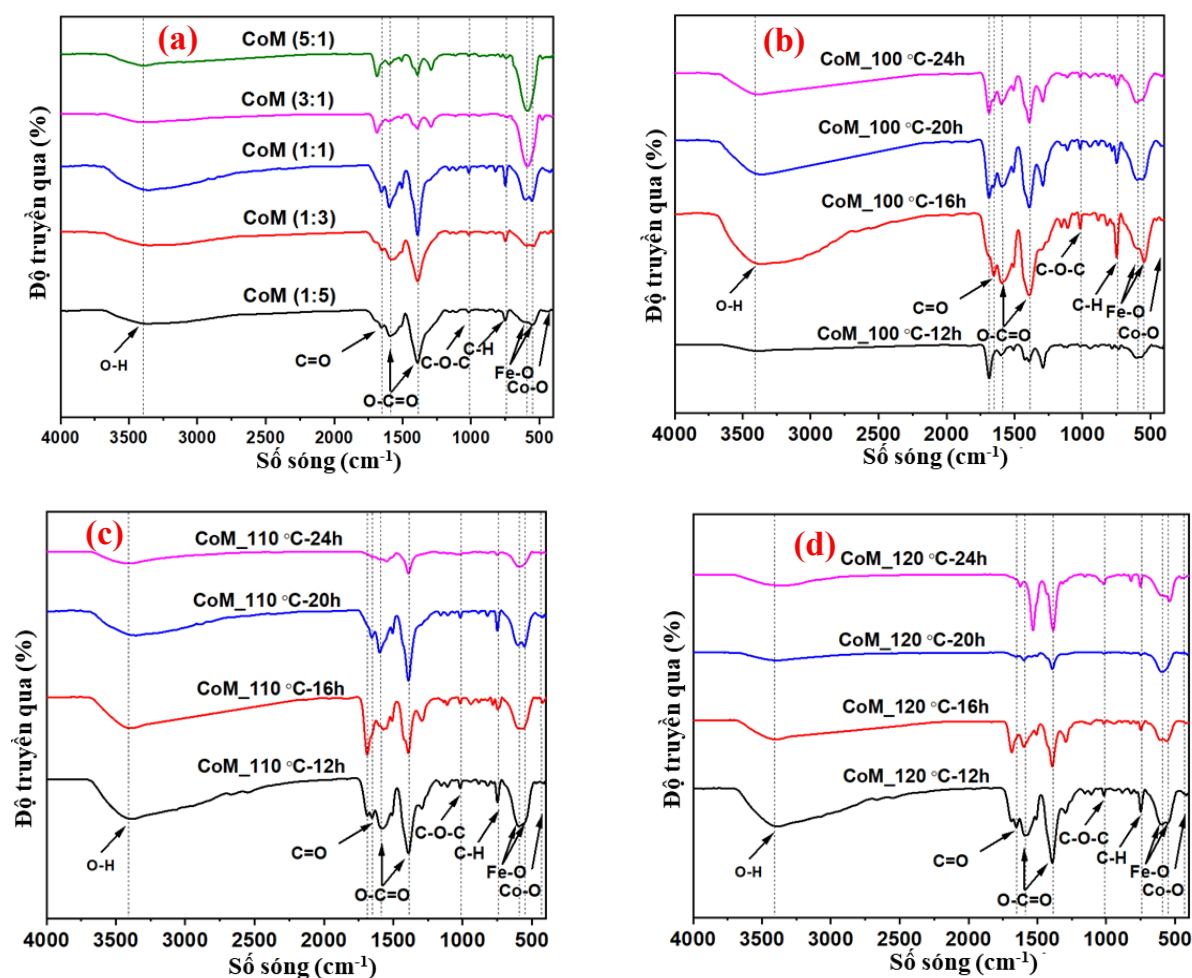
(Hình 3.7b, Bảng 3.2), phản ánh sự tiếp tục hoàn thiện của khung MIL-101(Fe). Điều này cho thấy một sự đánh đổi: thời gian ngắn thuận lợi cho pha vô cơ phát triển, trong khi thời gian dài hơn cần thiết cho pha hữu cơ. Ở 110 °C, các giai đoạn hình thành vật liệu diễn ra rõ rệt hơn, với giai đoạn kết tinh chính xảy ra trong khoảng 16-20 giờ. Do đó, có thể kết luận rằng khoảng nhiệt độ 110 °C với thời gian phản ứng 20 giờ là điều kiện tối ưu để đạt được sự cân bằng giữa việc phân tán hiệu quả CoFe_2O_4 và sự hình thành hoàn chỉnh của khung MIL-101(Fe).

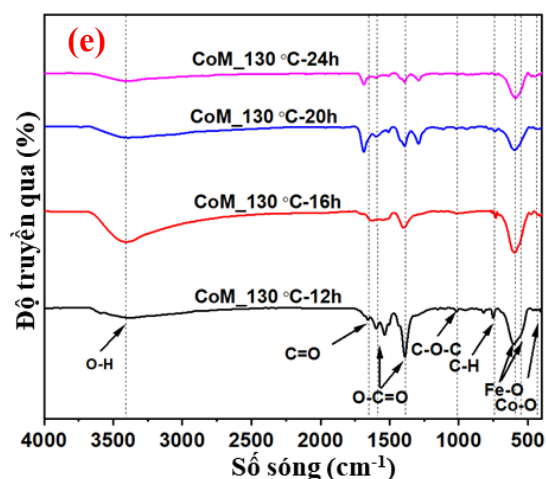
Ngược lại, khi nhiệt độ vượt quá ngưỡng này, cụ thể là trong vùng nhiệt độ cao từ 120–130 °C, sự ổn định của vật liệu bị ảnh hưởng nghiêm trọng. Cụ thể, tại 120 °C, vật liệu thể hiện rõ dấu hiệu của sự ăn mòn và phân hủy. Trong khoảng thời gian từ 12-20 giờ, tín hiệu của các nguyên tố C, O và Fe đồng loạt suy giảm (Hình 3.6d, 3.7d-e), chứng tỏ khung MOF đang bị phá vỡ. Sau 20 giờ, cấu trúc này sụp đổ minh chứng là nguyên tố C suy giảm từ 19,39% xuống còn 10,98% ((Hình 3.7d-e, Bảng 3.2) và tái kết hợp thành các pha oxit sắt bền vững hơn như Fe_2O_3 (Hình 3.5d). Ở nhiệt độ cao hơn, cụ thể là 130 °C, quá trình phá hủy này diễn ra càng nhanh chóng (Hình 3.6e, 3.7e). Mặc dù dữ liệu EDX bề mặt cho thấy sự biến động về thành phần, nhưng khi đối chiếu với phân tích nhiễu xạ tia X, rõ ràng là một cấu trúc tinh thể CoM hoàn chỉnh đã không thể hình thành (Hình 3.6e, 3.7e, Bảng 3.2). Nhiệt độ quá cao có thể ngăn cản sự thiết lập các liên kết bền vững trong khung MOF, dẫn đến sự sụp đổ cấu trúc và chuyển hóa thành các pha vô định hình hoặc oxit kim loại [172,118].

Tóm lại, phân tích EDX đã cung cấp những hiểu biết sâu sắc về quá trình tổng hợp vật liệu composite CoM ở các điều kiện khác nhau. Nghiên cứu không chỉ khẳng định khả năng kiểm soát thành phần thông qua tỷ lệ tiền chất mà còn xác định được điều kiện tổng hợp 110 °C trong 20 giờ để thu được vật liệu có cấu trúc như mong muốn. Đồng thời, kết quả cũng cảnh báo rằng việc vượt quá ngưỡng nhiệt độ 110 °C sẽ dẫn đến sự mất ổn định của khung MIL-101(Fe), kết quả cuối cùng là sự phân hủy thay vì sự hình thành vật liệu composite.

3.3.3. Kết quả phổ FT-IR

Kết quả phân tích FT-IR trên Hình 3.8 cho thấy rõ sự ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp tới quá trình hình thành các dao động liên kết đặc trưng, đồng thời cung cấp cái nhìn sâu sắc về bản chất tương tác giữa hai pha thành phần. Trên tất cả các mẫu, phổ FT-IR đều ghi nhận sự hiện diện đồng thời của các dải hấp thụ đặc trưng cho cả CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe). Các dao động kéo dài của liên kết kim loại-oxy (Co-O, Fe-O) trong cấu trúc spinel xuất hiện rõ ở vùng 418 cm^{-1} và 600 cm^{-1} (Hình 3.8) [137]. Trong khi đó, cấu trúc khung MIL-101(Fe) được khẳng định qua các tín hiệu như dao động Fe-O trong cụm kim loại ở 543 cm^{-1} , dao động của nhóm carboxylate (O-C=O) ở 1392 cm^{-1} và 1595 cm^{-1} , cùng với các dao động đặc trưng khác của liên kết C-H và C=O [92]. Sự tồn tại nguyên vẹn của tất cả các nhóm chức chính này là bằng chứng xác thực đầu tiên cho thấy vật liệu composite đã được tổng hợp thành công mà không làm suy giảm cấu trúc của từng pha riêng lẻ.





Hình 3.8. Phổ FT-IR của các vật liệu CoM ở các tỉ lệ khác nhau (a), CoM_100 °C ở thời gian khác nhau (b), CoM_110 °C ở thời gian khác nhau (c), CoM_120 °C ở thời gian khác nhau (d) và CoM_130 °C ở thời gian khác nhau (e).

Việc khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần đã mang lại một phát hiện quan trọng về bản chất của vật liệu composite. Như dự đoán, khi tỷ lệ MIL-101(Fe) chiếm ưu thế (ví dụ CoM 1:5), cường độ các đỉnh carboxylate (1392 và 1595 cm^{-1}) trở nên nổi bật (Hình 3.8a). Ngược lại, ở tỷ lệ mà CoFe_2O_4 chiếm ưu thế (ví dụ CoM 5:1), đỉnh đặc trưng cho liên kết Fe-O ở 600 cm^{-1} lại thể hiện rõ rệt (Hình 3.8a). Tuy nhiên, điểm đáng chú ý nhất xuất hiện ở tỷ lệ 1:1. Tại tỷ lệ cân bằng này, không chỉ có sự hài hòa về cường độ tín hiệu của hai pha, mà các đỉnh này còn được "khuếch đại" một cách bất thường, đạt cường độ cao hơn hẳn so với bất kỳ tỷ lệ nào khác. Hiện tượng này có thể được lý giải bởi một tương tác điện tử mạnh mẽ tại giao diện tiếp xúc. Trường điện tích cục bộ từ bề mặt bán dẫn của các hạt CoFe_2O_4 tác động lên các phối tử axit terephthalic trong MIL-101(Fe), gây ra sự tái phân bố đám mây electron và làm tăng độ phân cực của các liên kết [125,131,151]. Kết quả là các liên kết này trở nên nhạy cảm hơn với bức xạ hồng ngoại, dẫn đến sự gia tăng đáng kể cường độ hấp thụ [125,131,151]. Đây là bằng chứng thuyết phục cho thấy CoM không đơn thuần là một hỗn hợp vật lý, mà là một hệ vật liệu lai ghép thực sự với các tương tác hóa học chặt chẽ. Chính sự tương tác này được cho là nền tảng tạo nên các tính chất xúc tác vượt trội, và vì vậy, tỷ lệ 1:1 (CoM 1:1) đã được lựa chọn là tỷ lệ tối ưu cho các nghiên cứu chuyên sâu tiếp theo.

Trong nghiên cứu này, việc xác định điều kiện tổng hợp tối ưu về nhiệt độ và thời gian cũng được thực hiện thông qua phân tích FT-IR. Các kết quả cho thấy đây là một quá trình đòi hỏi sự cân bằng tinh tế. Ở nhiệt độ 100 °C, năng lượng cung cấp không đủ để thúc đẩy phản ứng hoàn toàn. Ngay cả khi kéo dài thời gian đến 24 giờ, các tín hiệu đặc trưng của MIL-101(Fe) vẫn còn yếu và xuất hiện dấu vết của phối tử axit terephthalic chưa phản ứng (Hình 3.8b) [107], chứng tỏ cấu trúc khung chưa được hình thành đầy đủ. Ngược lại, tại 120 °C - một nhiệt độ quá cao, sự ổn định của khung MOF bị đe dọa. Cường độ các đỉnh đặc trưng suy giảm rõ rệt theo thời gian, chỉ có sự hiện diện đỉnh ở 1534 cm^{-1} rõ rệt - liên kết của phối tử axit terephthalic (Hình 3.8d) sau 24 giờ [107], cho thấy cấu trúc khung có thể đã bị phá vỡ, dẫn đến sự tái cấu trúc hóa học và hình thành các pha khác. Trong bối cảnh đó, nhiệt độ 110 °C được khẳng định là nhiệt độ tối ưu cho quá trình tổng hợp các vật liệu CoM. Tại đây, sự phát triển của vật liệu có thể được theo dõi một cách rõ ràng: sau 12-16 giờ là giai đoạn hình thành ban đầu, đến 20 giờ các đỉnh hấp thụ trở nên mạnh mẽ và sắc nét nhất, cho thấy một cấu trúc tinh thể hoàn thiện, và sau 24 giờ đã xuất hiện những dấu hiệu đầu tiên của sự suy giảm chất lượng (Hình 3.8e).

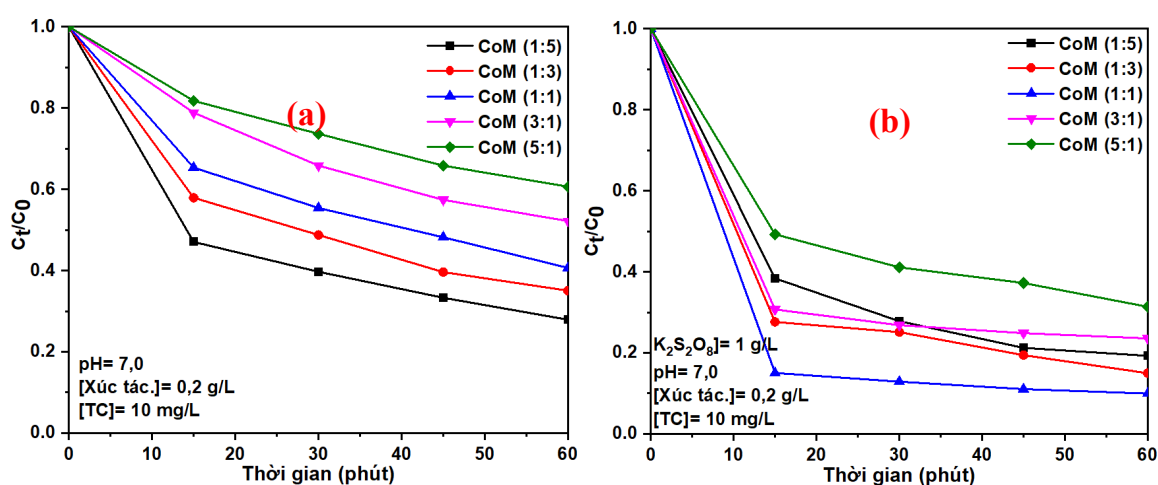
Kết quả phân tích FT-IR đã góp phần cung cấp những minh chứng khá đầy đủ và sâu sắc về quá trình hình thành vật liệu composite CoM ở các điều kiện khác nhau. Quá trình này không chỉ khẳng định sự hình thành thành công của composite mà còn khẳng định tỷ lệ 1:1 (CoM 1:1) và các điều kiện tổng hợp vật liệu CoM ở 110 °C trong 20 giờ là những điều kiện tối ưu.

3.4. So sánh hiệu quả xử lý TC bởi quá trình kích hoạt PS bởi các xúc tác CoM

3.4.1. Kết quả xử lý kháng sinh TC

Để đánh giá hiệu quả xử lý TC xúc tác bởi các vật liệu CoM (CoM (5:1), CoM (3:1), CoM (1:1), CoM (1:3), CoM (1:5), các thí nghiệm được thực hiện trong cùng điều kiện: pH 7,0; [CoM] = 0,2 g/L, [PS] = 1 g/L, [TC] = 10 mg/L. Kết quả cho thấy, trong điều kiện không có PS, hiệu suất xử lý TC chủ yếu diễn ra thông qua cơ chế hấp phụ hoặc cơ chế khác không phải là gốc tự do sulfate (Hình 3.9a). Trong đó, CoM (1:5) đạt hiệu suất cao nhất (72,11%), trong khi CoM (5:1) chỉ đạt 39,36%. Nguyên

nhân có thể là khi tỷ lệ MIL-101(Fe) cao, các hạt CoFe_2O_4 được phân tán đồng đều hơn, tạo nhiều vị trí hấp phụ thuận lợi và hạn chế hiện tượng kết tụ. Bên cạnh đó, với tỷ lệ MIL-101(Fe) cao, diện tích bề mặt của vật liệu được gia tăng (vật liệu MIL-101(Fe) có diện tích bề mặt khoảng $166,97 \text{ m}^2/\text{g}$ [117] so với $55,45 \text{ m}^2/\text{g}$ của CoFe_2O_4 [137]) làm tăng khả năng hấp phụ của CoM. Ngược lại, tỷ lệ CoFe_2O_4 cao khiến vật liệu bị kết tụ mạnh do tương tác từ giữa các hạt CoFe_2O_4 [23], từ đó giảm diện tích bề mặt của chúng và che khuất các lỗ xốp, diện tích bề mặt của MIL-101(Fe), làm giảm diện tích bề mặt chung của CoM, và cuối cùng là làm giảm hiệu suất hấp phụ.



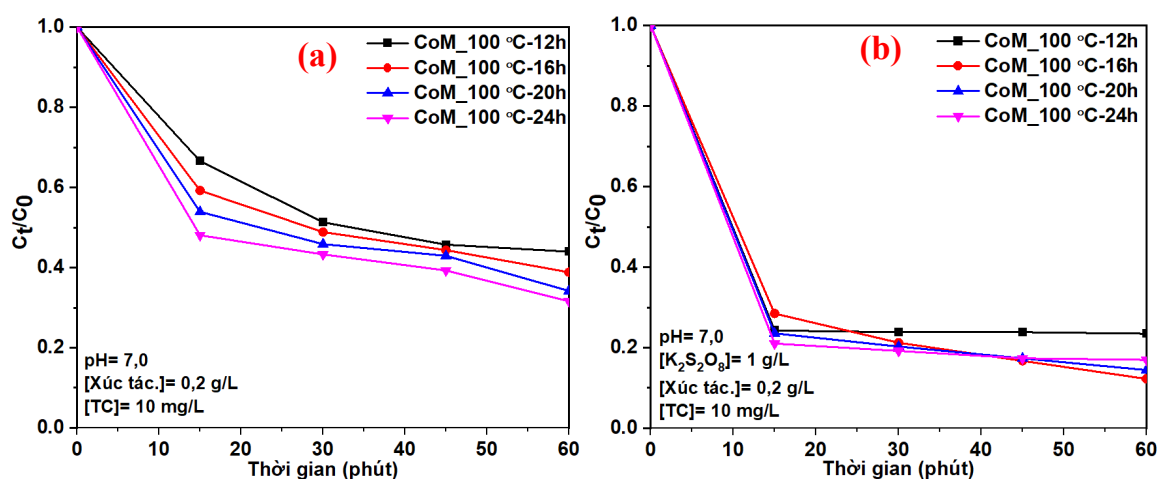
Hình 3.9. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM tổng hợp ở các tỉ lệ khác nhau.

Bảng 3.3. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC của các vật liệu CoM.

Thời gian (phút)	CoM (5:1)		CoM (3:1)		CoM (1:1)		CoM (1:3)		CoM (1:5)	
	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	18,22	61,63	21,15	72,38	34,66	84,97	42,10	69,29	52,97	50,75
30	26,36	72,18	34,15	74,91	44,61	87,15	51,24	73,19	60,31	58,88
45	34,16	78,77	42,62	80,59	51,82	88,96	60,37	75,15	66,69	62,78
60	39,36	80,75	47,82	85,02	59,37	90,05	64,94	76,45	72,11	68,64

Khi có mặt của PS, quá trình xử lý chuyển từ hấp phụ và quá trình bề mặt khác sang oxi hóa nâng cao nhờ sự hình thành các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$. Cụ thể, sau 60 phút,

hiệu suất xử lý tăng đáng kể, đạt 80,75% với CoM (1:5), 85,02% (1:3), 90,05% (1:1), 76,44% (3:1) và 68,64% (5:1) (Hình 3.9b, Bảng 3.3). Điều này cho thấy quá trình kích hoạt PS bằng các vật liệu CoM đã cho phép tăng hiệu suất lên từ 1,12 lần (đối với CoM (1:5)) đến 1,74 lần (đối với vật liệu CoM (5:1)). Sự khác biệt này có thể bắt nguồn từ số lượng tâm xúc tác ($\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) có khả năng kích hoạt PS. Khi tăng lượng CoFe_2O_4 quá mức, hiện tượng kết tụ các hạt nano CoFe_2O_4 có thể cản trở sự tiếp xúc giữa vật liệu và PS, trong khi tăng quá nhiều MIL-101(Fe) lại làm giảm mật độ tâm xúc tác [125]. Nhờ sự cân bằng giữa diện tích bề mặt lớn và số lượng tâm xúc tác dồi dào, CoM (1:1) thể hiện hiệu suất cao nhất (đạt 90,05% sau 60 phút), phản ứng hiệu ứng hiệp đồng tối ưu giữa hai pha. Như vậy, trong điều kiện không có PS, cơ chế hấp phụ và bề mặt chiếm ưu thế với vật liệu giàu MIL-101(Fe), còn khi có PS, cơ chế oxy hóa bởi gốc tự do đóng vai trò chính, trong đó CoM (1:1) cho hiệu suất vượt trội và được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo. Cần nhấn mạnh rằng, các gốc tự do được sinh ra trong quá trình kích hoạt PS cần được xác định để làm rõ vai trò và cơ chế quá trình phân hủy TC, và các thí nghiệm đó sẽ được trình bày trong mục tiếp theo của luận án.



Hình 3.10. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM_100 °C tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

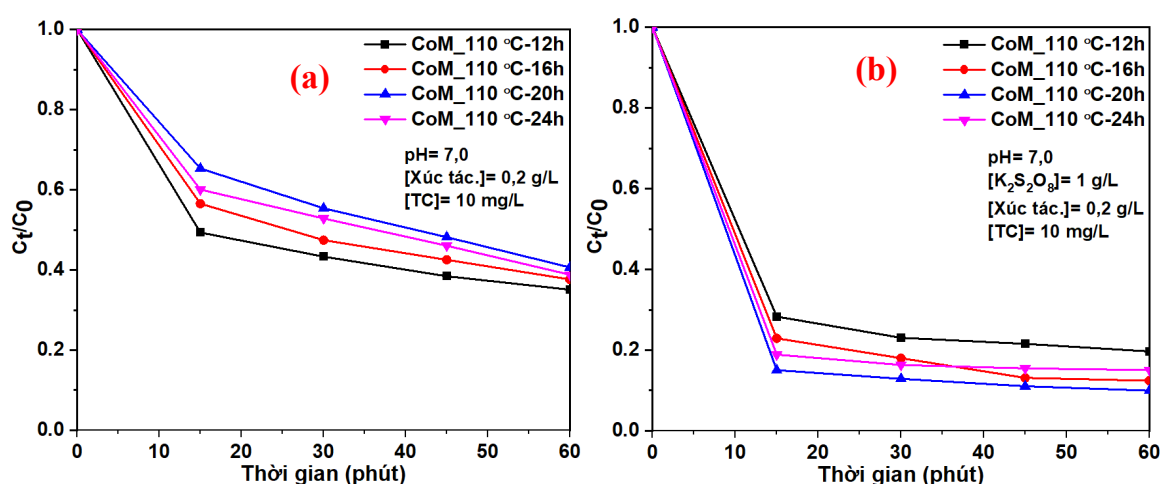
Khi xem xét ảnh hưởng của thời gian tổng hợp vật liệu ở 100 °C và ảnh hưởng của PS đến hiệu suất, kết quả trên Bảng 3.4 và Hình 3.10a–b cho thấy hiệu suất xử lý TC đạt cao nhất với vật liệu được tổng hợp ở 16 giờ trong điều kiện có PS (đạt 87,77%)

và 24 giờ trong điều kiện không có PS (đạt 68,40%). Như vậy, việc bổ sung PS rõ ràng đã tăng hiệu quả xử lý lên 1,28 lần so với việc không có mặt PS. Như đã bàn luận, ở hệ có mặt PS, việc kéo dài thời gian tổng hợp CoM từ 12 đến 16 giờ giúp hoàn thiện cấu trúc tinh thể, tăng khả năng phân tán CoFe_2O_4 và diện tích bề mặt của thành phần MIL-101(Fe) cũng như của cả vật liệu composite CoM. Tuy nhiên, khi thời gian tổng hợp CoM vượt quá 16 giờ, đặc biệt khi vượt 20 giờ, sự kết tụ của các hạt CoFe_2O_4 , giảm tâm hoạt động và thoái hóa cấu trúc của thành phần MIL-101(Fe) lại có xu hướng làm giảm diện tích bề mặt, qua đó giảm hiệu suất xử lý TC. Ở hệ không có PS, hiệu suất lại có xu hướng tăng dần theo thời gian tổng hợp (Hình 3.10a).

Bảng 3.4. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC được xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 100 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau.

Thời gian (phút)	CoM 100 °C-12h		CoM 100 °C-16h		CoM 100 °C-20h		CoM 100 °C-24h	
	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	33,40	65,27	40,77	71,53	46,09	76,44	51,94	79,01
30	48,71	71,10	51,14	78,78	54,13	79,74	56,69	80,83
45	54,28	76,15	55,64	83,28	57,06	82,66	60,72	82,66
60	56,01	76,53	61,16	87,77	65,84	85,59	68,39	83,03

Điều này có thể giải thích cơ chế xử lý TC trong trường hợp này là do hấp phụ đóng vai trò chủ yếu, và việc co cụm các hạt nano CoFe_2O_4 có thể lớn và giảm tâm hoạt động cho phản ứng kích hoạt PS, nhưng cấu trúc MIL101 (Fe) có thể suy thoái nhưng chưa đủ lớn để làm giảm diện tích bề mặt, từ đó giảm hiệu quả xử lý. Kết quả là việc suy thoái cấu trúc và co cụm các hạt CoFe_2O_4 chưa đủ lớn để làm giảm hiệu quả xử lý TC bằng hấp phụ và/hoặc quá trình bề mặt khác so với kích hoạt PS.



Hình 3.11. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM_110 °C tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

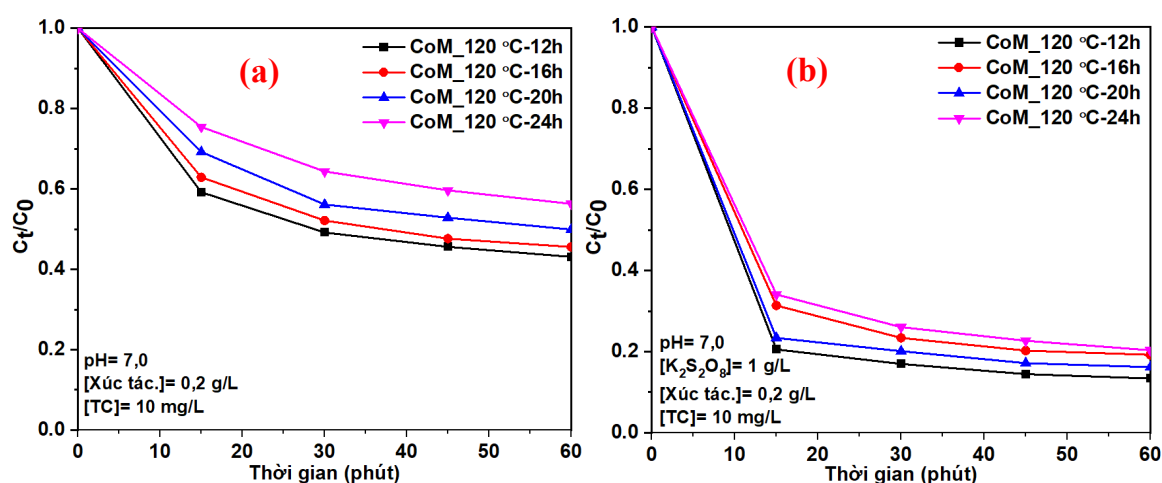
Bảng 3.5. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC được xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 110 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau.

Thời gian (phút)	CoM 110 °C-12h		CoM 110 °C-16h		CoM 110 °C-20h		CoM 110 °C-24h	
	Không	Có PS	Không	Có PS	Không	Có PS	Không	Có PS
	PS		PS		PS		PS	
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	50,67	71,70	43,44	77,08	34,66	84,97	39,93	81,14
30	56,68	76,95	52,55	81,99	44,61	87,15	47,15	83,69
45	61,56	78,45	57,46	86,90	51,82	88,96	53,95	84,54
60	64,94	80,33	62,37	87,60	59,36	90,05	61,17	84,96

Kết quả khảo sát với các vật liệu CoM tổng hợp ở 110 °C, trong các khoảng thời gian từ 12 đến 24 giờ được trình bày trong Bảng 3.5, Hình 3.11a–b. Trong điều kiện không có PS, hiệu suất cao nhất thu được với các vật liệu CoM tổng hợp ở 110 °C trong 12 giờ (đạt 64,94% sau 60 phút phản ứng) rồi giảm dần khi kéo dài thời gian tổng hợp và xuống khoảng 58,3% đối với vật liệu CoM tổng hợp trong 20 giờ (Hình 3.11a). Khi có mặt của PS, hiệu suất xử lý TC tăng từ 80,33% (đối với vật liệu CoM tổng hợp trong 12 giờ) lên đến 90,05% (đối với vật liệu CoM tổng hợp trong 20 giờ)

(Hình 3.11b). Điều này cho thấy quá trình kích hoạt PS để tạo thành các tác nhân oxy hoạt động, bao gồm các gốc tự do sulfate và hydroxyl đã dẫn đến tăng hiệu suất xử lý TC lên 1,23 (đối với CoM tổng hợp trong 12 giờ) đến 1,55 lần (đối với CoM tổng hợp trong 20 giờ).

Các kết quả xử lý TC khi không có mặt của PS cho thấy xu hướng tiếp tục giảm sau 60 phút xử lý (Hình 3.11a), trong khi quá trình kích hoạt PS hầu như không thay đổi sau 60 phút (Hình 3.11b). Điều này gợi ý rằng quá trình tích lũy TC trên bề mặt vật liệu theo cơ chế hấp phụ vẫn tiếp tục trong khi quá trình kích hoạt PS để phân hủy TC diễn ra nhanh hơn nhiều và gần như kết thúc sau 60 phút. Các kết quả xử lý TC theo cơ chế hấp phụ và/hoặc cơ chế bề mặt khác (Hình 3.11a) cũng không có sự khác biệt quá nhiều giữa các vật liệu tổng hợp ở 110 °C với các thời gian khác nhau (12, 16, 20, 24 giờ). Quá trình kích hoạt PS cho hiệu suất xử lý tăng dần khi thời gian tổng hợp vật liệu CoM từ 12 giờ đến 20 giờ sau đó giảm nhẹ khi tăng lên 24 giờ có thể giải thích bởi sự hoàn thiện cấu trúc tinh thể MIL-101(Fe) giúp tăng khả năng phân tán các hạt nano CoFe_2O_4 và diện tích bề mặt của thành phần MIL-101(Fe) cũng như của cả vật liệu composite CoM. Tuy nhiên, khi thời gian tổng hợp CoM vượt quá 20 giờ, quá trình thoái hóa cấu trúc của thành phần MIL-101(Fe) lại có xu hướng tăng, từ đó làm giảm diện tích bề mặt, kết hợp với sự co cụm các hạt nano CoFe_2O_4 , qua đó giảm hiệu suất xử lý TC [175,118].



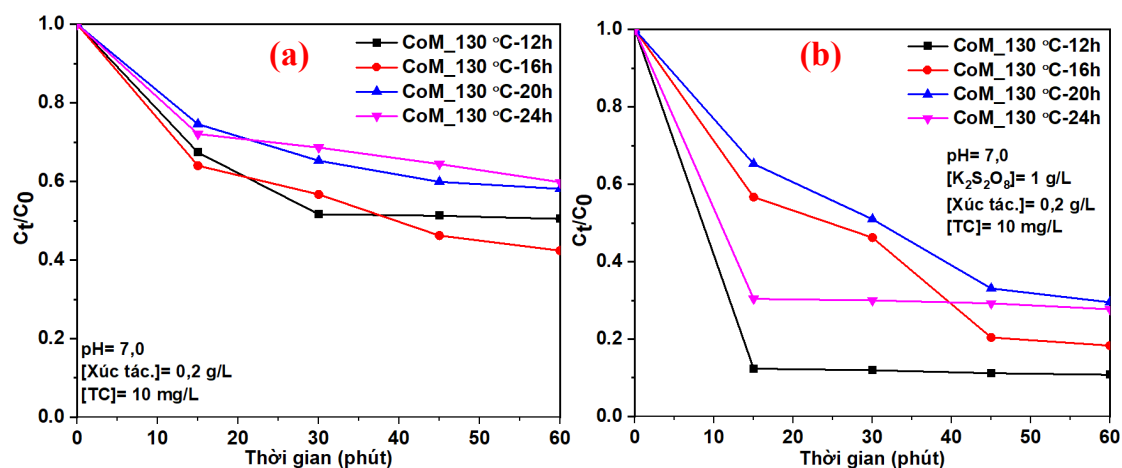
Hình 3.12. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM_120 °C tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Bảng 3.6. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC được xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 120 °C với các thời gian tổng hợp khác nhau.

Thời gian (phút)	CoM		CoM		CoM		CoM	
	120 °C-12 h		120 °C-16 h		120 °C-20 h		120 °C-24 h	
	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	40,80	79,46	37,10	68,65	30,78	76,62	24,55	65,90
30	50,82	83,04	47,85	76,63	43,88	79,90	35,64	73,97
45	54,40	85,54	52,36	79,75	47,15	82,84	40,35	77,34
60	56,91	86,61	54,44	80,79	50,09	83,82	43,71	79,69

Một cách tương tự, khi tăng nhiệt độ tổng hợp vật liệu CoM lên 120 °C (Bảng 3.6, Hình 3.12a–b) và 130 °C (Bảng 3.7, Hình 3.13 a–b), hiệu suất xử lý TC có xu hướng giảm dần đối với các vật liệu CoM được tổng hợp ở các thời gian lâu hơn. Cụ thể, sau 60 phút, vật liệu CoM tổng hợp ở 120 °C và 130 °C cho hiệu suất xử lý TC nằm trong khoảng 40% (thời gian tổng hợp vật liệu là 12 giờ) đến khoảng 57% (thời gian tổng hợp vật liệu là 24 giờ), và có xu hướng tiếp tục giảm khi thời gian xử lý TC tăng lên trên 60 phút (Hình 3.12a, Hình 3.13a). Điều này gợi ý rằng quá trình xử lý vẫn tiếp tục xảy ra sau 60 phút và phù hợp với quá trình hấp phụ vốn đòi hỏi nhiều thời gian hơn để đạt bão hoà [138]. Khi có mặt PS, hiệu quả xử lý TC của các vật liệu CoM tổng hợp ở 120 °C và 130 °C và các thời gian khác nhau đều tăng. Cụ thể, các vật liệu CoM tổng hợp ở 120 °C cho hiệu quả xử lý TC trong khoảng từ 79,69% đến 86,61% khi thời gian tổng hợp vật liệu CoM giảm từ 24 giờ xuống 12 giờ (Bảng 3.6). Các vật liệu CoM tổng hợp ở 130 °C cho hiệu quả xử lý TC trong khoảng từ 72,30% đến 89,23% khi thời gian tổng hợp vật liệu CoM giảm từ 24 giờ xuống 12 giờ (Bảng 3.7). Điều này có thể giải thích là vì khi tổng hợp các vật liệu CoM ở nhiệt độ cao, tốc độ phản ứng xảy ra nhanh hơn, thời gian đạt trạng thái ổn định của tinh thể MIL-101(Fe) diễn ra nhanh hơn [169]. Nói cách khác, khi tăng thời gian tổng hợp lên trên 12 giờ, có thể xảy ra hiện tượng suy giảm và phá vỡ cấu trúc của cấu tử MIL-

101(Fe), làm giảm diện tích bề mặt, từ đó giảm sự phân tán của các hạt CoFe_2O_4 vốn là nguồn cung cấp chính các tâm hoạt động $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, từ đó làm giảm hiệu quả kích hoạt PS và cuối cùng là hiệu quả xử lý TC chung của cả vật liệu CoM.



Hình 3.13. Kết quả xử lý TC bởi các vật liệu CoM_{130 °C} tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Bảng 3.7. Bảng tổng hợp hiệu suất (%) xử lý TC xúc tác bởi CoM được tổng hợp ở 130 °C với các thời gian khác nhau.

Thời gian (phút)	CoM 130 °C-12 h		CoM 130 °C-16 h		CoM 130 °C-20 h		CoM 130 °C-24 h	
	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS	Không PS	Có PS
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	32,63	87,66	35,96	43,30	25,41	34,72	27,92	69,63
30	48,34	88,05	43,29	53,77	34,72	49,03	31,37	70,01
45	48,74	88,84	53,77	79,61	40,09	66,93	35,57	70,77
60	49,53	89,23	57,61	81,70	41,88	70,51	40,17	72,30

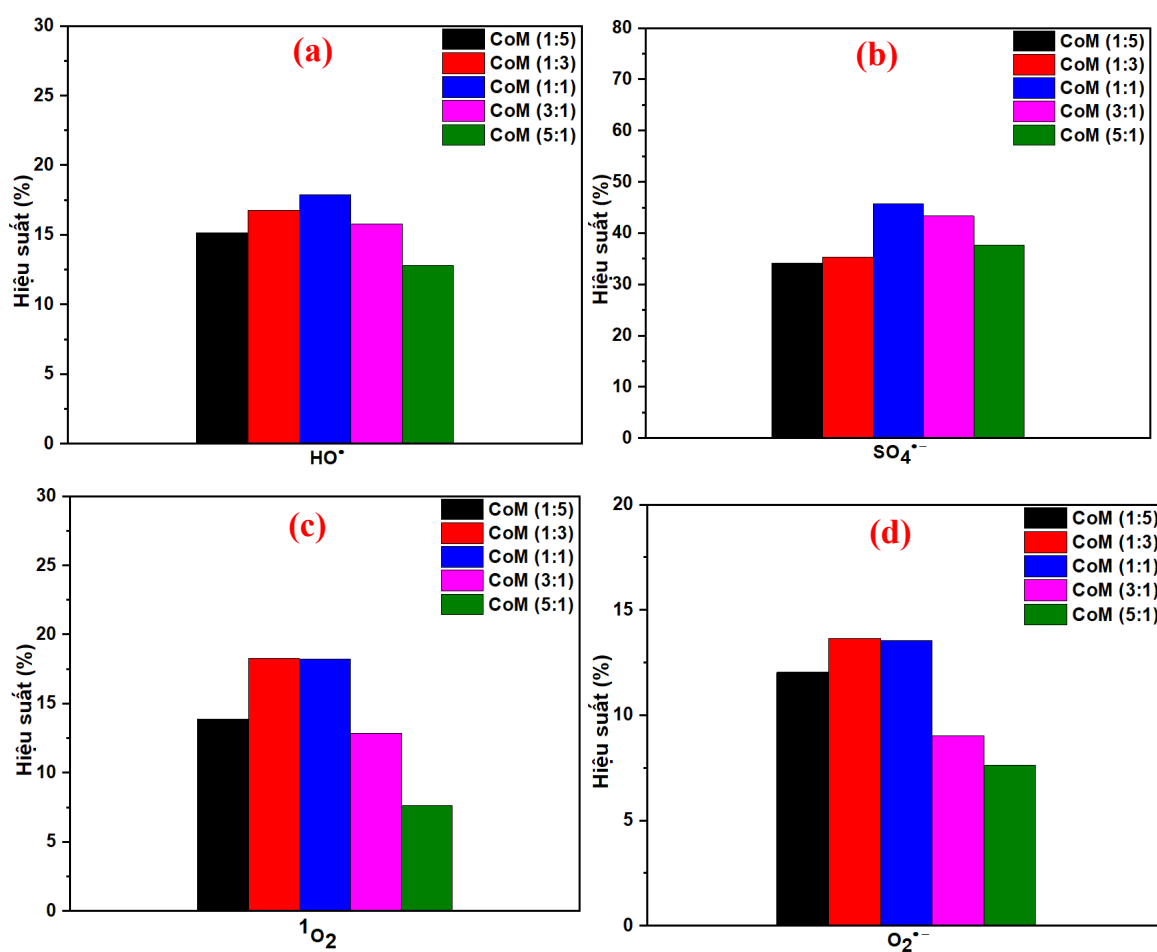
Tương tự như các vật liệu CoM được tổng hợp ở 100 °C và 110 °C, khi bổ sung PS, quá trình kích hoạt PS cho phép tăng hiệu suất xử lý TC của các vật liệu CoM tổng hợp ở 120 °C lên 1,48-1,82 lần so với hệ không có PS và các con số này đối với các vật liệu CoM tổng hợp ở 130 °C nằm trong khoảng 1,42-1,80 lần. Điều này một lần nữa khẳng định các vật liệu CoM được tổng hợp ở các điều kiện khác

nhau về tỷ lệ (5:1, 3:1, 1:1, 1:3, và 1:5), nhiệt độ (100 °C, 110 °C, 120 °C, và 130 °C), thời gian (12, 16, 20, và 24 giờ) đều có khả năng kích hoạt rất tốt PS để tạo thành các tác nhân oxi hoạt động, trong đó có gốc persulfate và hydroxyl, là những thành phần quan trọng nhất trong việc phân huỷ TC.

Cuối cùng, các kết quả thực nghiệm đã chỉ ra rằng, vật liệu CoM tổng hợp ở tỷ lệ 1:1, tại 110 °C, và thời gian 20 giờ cho phép xử lý TC với hiệu suất cao nhất, đạt 90,05% sau 60 phút phản ứng. Để làm rõ hơn vai trò của các tác nhân oxi hoạt động và khẳng định điều kiện tổng hợp CoM tối ưu, một loạt các thí nghiệm bắt gốc tự do và oxy đơn đã được tiến hành để xác định ảnh hưởng của các tác nhân oxi hoạt động được tạo ra trong quá trình kích hoạt PS của các vật liệu CoM như đã được trình bày trong mục 2.5.6.1. Phần tiếp theo sẽ trình bày các kết quả thu được.

3.4.2. So sánh khả năng tạo các tác nhân oxi hoạt động bởi các xúc tác CoM được tổng hợp ở các điều kiện khác nhau thông qua quá trình bắt gốc

Từ các kết quả so sánh hiệu quả xử lý TC trước và sau khi bổ sung các chất bắt các tác nhân oxi hoạt động như: TBA (bắt $\text{HO}^\bullet$), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (bắt $\text{SO}_4^{\bullet-}$), axit ascorbic (AsA) (bắt $\text{O}_2^{\bullet-}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$) và NaN_3 (bắt $^1\text{O}_2$) có thể gián tiếp đánh giá được mức độ hình thành của từng tác nhân oxi hoạt động từ quá trình kích hoạt PS bằng các vật liệu xúc tác CoM tổng hợp ở các điều kiện khác nhau. Kết quả thu được cho thấy, tỷ lệ CoM (1:1) tạo ra nhiều gốc tự do hơn so với các tỷ lệ khác, qua đó cải thiện rõ rệt hiệu quả xử lý TC (Hình 3.14, Bảng 3.8). Cụ thể, sau 60 phút phản ứng, các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}^\bullet$, $^1\text{O}_2$ và $\text{O}_2^{\bullet-}$ đóng góp lần lượt 45,76%; 17,68%; 18,23% và 13,55% vào hiệu suất xử lý TC xúc tác bởi vật liệu CoM (1:1). Khi hàm lượng CoFe_2O_4 tăng hoặc giảm quá mức (tỷ lệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL1010 (Fe)} = 5:1$ hay $1:5$), vai trò của các gốc tự do đều suy giảm rõ rệt, minh chứng rằng tỷ lệ 1:1 là tối ưu, vừa đảm bảo sự phân tán đồng đều của hạt CoFe_2O_4 trên khung MIL-101(Fe), vừa tạo hiệu ứng cộng hưởng giúp quá trình kích hoạt persulfate diễn ra mạnh mẽ hơn [137,125]. Từ kết quả này, CoM (1:1) được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo về ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ tổng hợp vật liệu đến hiệu quả tạo gốc tự do.



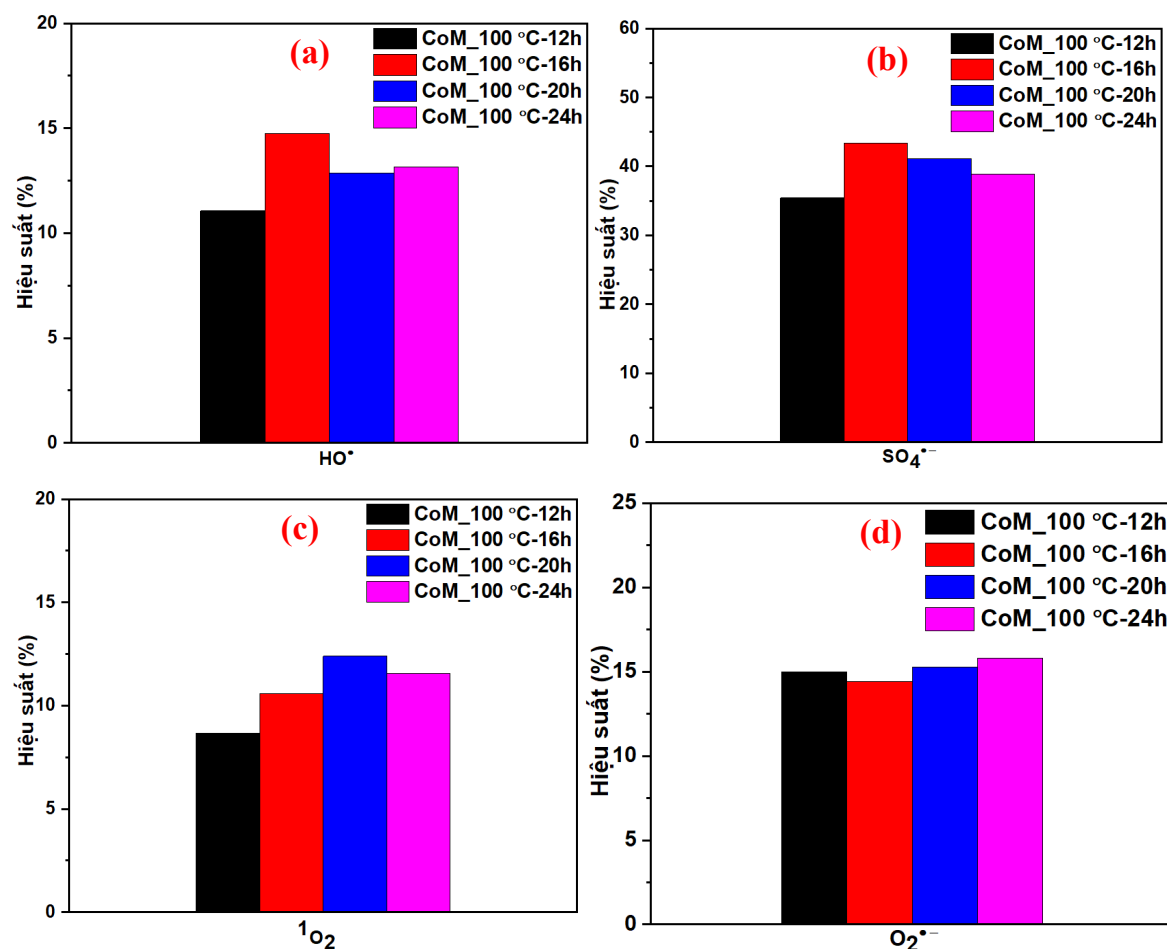
Hình 3.14. Ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa bởi các vật liệu CoM khác nhau.

Bảng 3.8. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.

Tên vật liệu	HO•	SO ₄ •-	¹ O ₂	O ₂ •-
CoM (1:5)	15,14	34,15	13,88	14,40
CoM (1:3)	16,76	35,35	18,26	16,65
CoM (1:1)	17,86	45,76	18,23	13,55
CoM (3:1)	15,77	43,32	12,87	9,03
CoM (5:1)	12,78	37,58	9,62	7,63

Khi tổng hợp CoM ở 100 °C, thời gian tổng hợp 16 giờ cho thấy khả năng tạo gốc tự do cao nhất (Bảng 3.9, Hình 3.15). Cụ thể, sau 60 phút phản ứng, các tác nhân oxy hoạt động SO₄•-, HO•, ¹O₂ và O₂•- đóng góp lần lượt là 43,37%; 14,76%; 10,57% và 15,26% vào hiệu quả xử lý TC, cao hơn rõ rệt so với mẫu vật liệu CoM tổng hợp trong 12 giờ (với các số liệu tương ứng là 11,06%; 35,43%; 8,67% và 14,97%). Khi

kéo dài thời gian tổng hợp lên 20 và 24 giờ, khả năng tạo các tác nhân oxy hoạt động không tăng thêm mà có xu hướng giảm, đặc biệt là $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$. Như đã trình bày ở phần trước, điều này có thể do hiện tượng kết tủa CoFe_2O_4 làm giảm diện tích tiếp xúc giữa tâm hoạt động của CoFe_2O_4 và các phân tử TC, từ đó giảm hiệu quả xử lý.

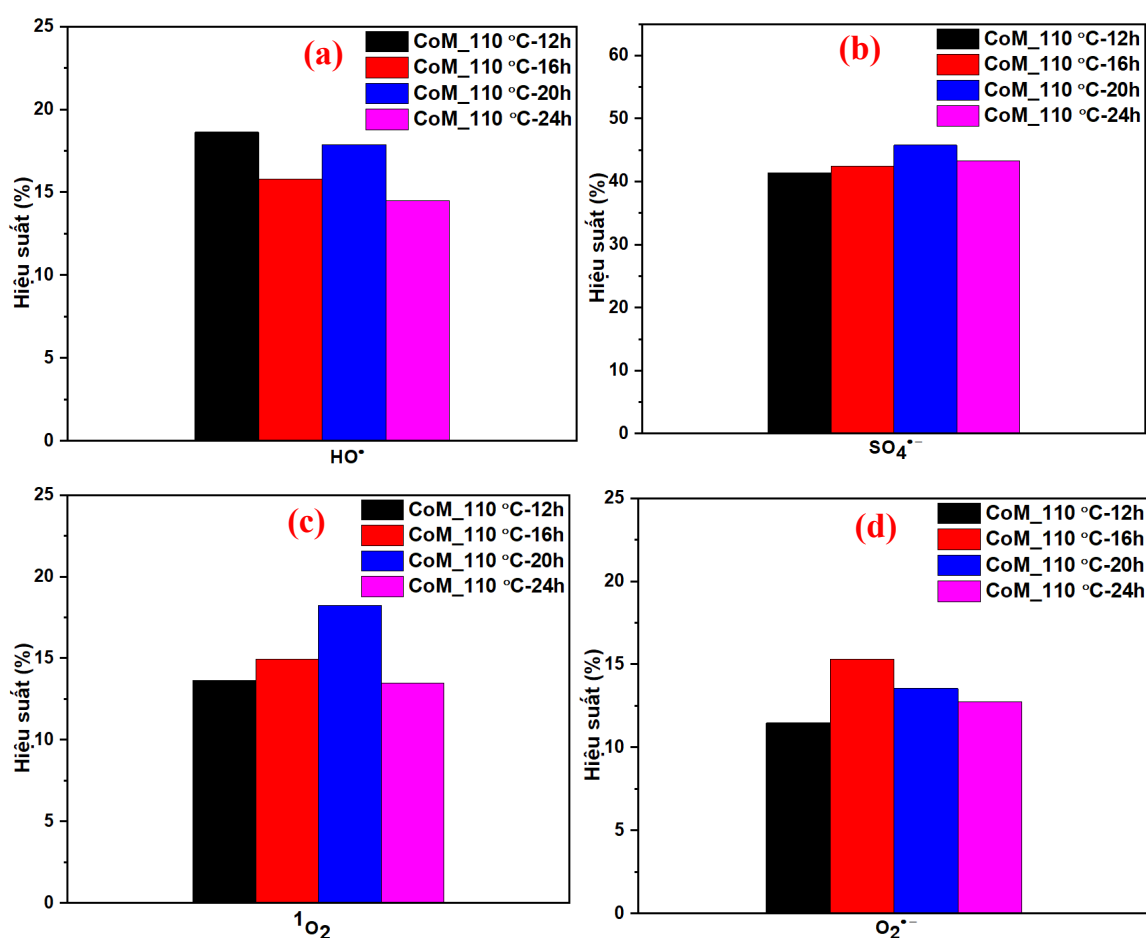


Hình 3.15. Ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa bởi vật liệu $\text{CoM}_{100}^{\circ}\text{C}$ tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Bảng 3.9. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.

Tên vật liệu	$\text{HO}^{\cdot}$	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	$^1\text{O}_2$	$\text{O}_2^{\cdot-}$
CoM_100 °C-12 h	11,06	35,43	8,67	14,97
CoM_100 °C-16 h	14,76	43,37	10,57	14,43
CoM_100 °C-20 h	12,87	41,11	12,4	15,26
CoM_100 °C-24 h	13,16	38,88	11,54	15,80

Khi tăng nhiệt độ tổng hợp vật liệu lên 110 °C, xu hướng tương tự được ghi nhận (Hình 3.16, Bảng 3.10). Cụ thể, mẫu CoM tổng hợp trong 20 giờ thể hiện hoạt tính oxi hóa mạnh nhất, với mức đóng góp của $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{HO}^{\cdot}$, $^1\text{O}_2$ và $\text{O}_2^{\cdot-}$ lần lượt là 45,76%; 17,86%; 18,23% và 13,54% đến hiệu quả xử lý TC xúc tác bởi vật liệu CoM tổng hợp ở 110 °C và 20 giờ. Như đã trình bày ở phần trước, đây là điều kiện tối ưu, do cấu trúc vật liệu MIL-101(Fe) ổn định, và độ phân tán CoFe_2O_4 trên MIL-101(Fe) cao nên có lượng lớn tâm xúc tác $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sẵn sàng cho phản ứng kích hoạt PS để tạo ra các tác nhân oxi hoạt động. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian tổng hợp lên 24 giờ, các giá trị này giảm còn 43,23% ($\text{SO}_4^{\cdot-}$); 19,47% ($\text{HO}^{\cdot}$); 13,46% ($^1\text{O}_2$) và 12,72% ($\text{O}_2^{\cdot-}$), cho thấy sự thoái hóa cấu trúc và kết tụ hạt bắt đầu chiếm ưu thế, làm suy giảm khả năng tạo gốc.

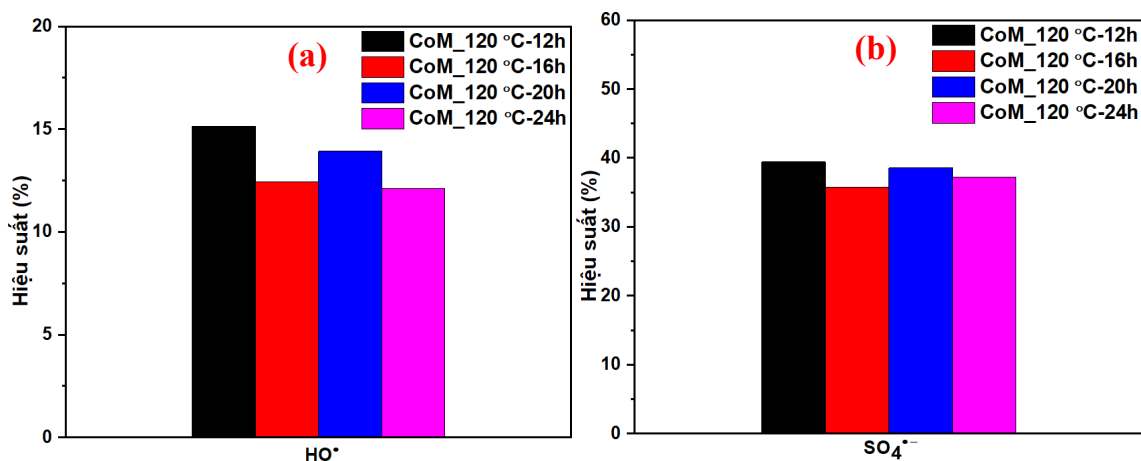


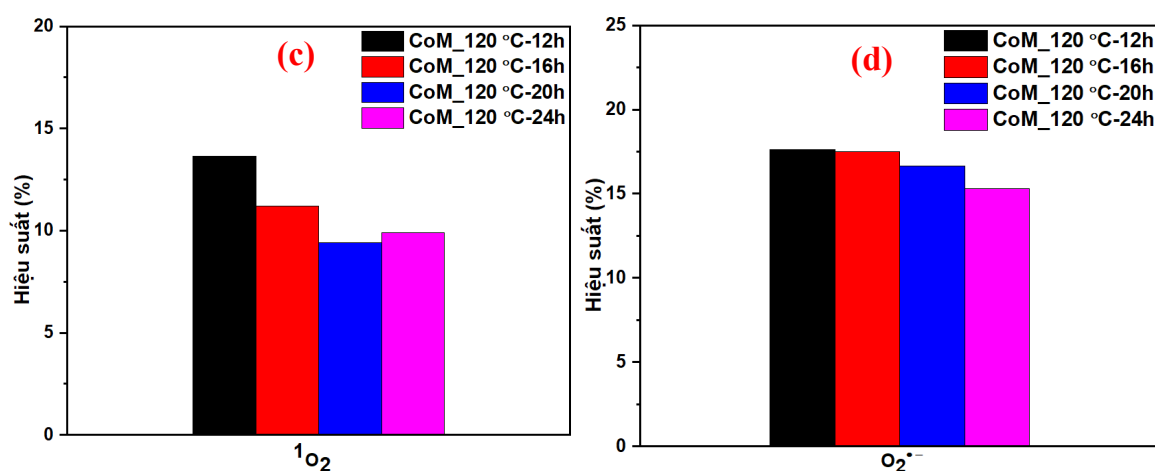
Hình 3.16. Ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa từ vật liệu CoM_110 °C tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Bảng 3.10. Kết quả ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.

Tên vật liệu	HO [•]	SO ₄ ^{•-}	¹ O ₂	O ₂ ^{•-}
CoM_110 °C-12 h	18,62	41,42	13,65	11,48
CoM_110 °C-16 h	15,77	42,39	14,92	15,30
CoM_110 °C-20 h	17,86	45,76	18,23	13,54
CoM_110 °C-24 h	19,47	43,23	13,46	12,72

Ở 120 °C, khả năng hình thành các gốc tự do phụ thuộc mạnh vào thời gian tổng hợp (Hình 3.17 và Bảng 3.11). Sau 60 phút phản ứng, các vật liệu CoM tổng hợp trong 12 giờ và 16 giờ sinh ra nhiều gốc tự do, đặc biệt là gốc SO₄^{•-} với đóng góp lần lượt 49,42% và 48,71% đến hiệu suất xử lý TC. Mẫu 16 giờ cũng thể hiện vai trò đáng kể của ¹O₂ (16,20%) và O₂^{•-} (17,50%), phản ánh cấu trúc vật liệu vẫn còn ổn định ở giai đoạn này. Ngược lại, khi kéo dài thời gian tổng hợp lên 20 và 24 giờ, ảnh hưởng của các gốc HO[•] và ¹O₂ giảm rõ rệt, với đóng góp đến hiệu suất xử lý lần lượt xuống 13,93% và 8,41% (với vật liệu tổng hợp trong 20 giờ) và chỉ còn 12,12% và 9,89% (với vật liệu tổng hợp trong 24 giờ). Sự suy giảm này có thể do kết tụ hạt CoFe₂O₄ và giảm độ xốp của khung MIL-101(Fe), khiến số tâm kích hoạt khả dụng giảm [137,125]. Điều này chứng tỏ 120 °C không phải là nhiệt độ tổng hợp lý tưởng, vì sự thoái hóa cấu trúc xảy ra sớm hơn so với 110 °C.



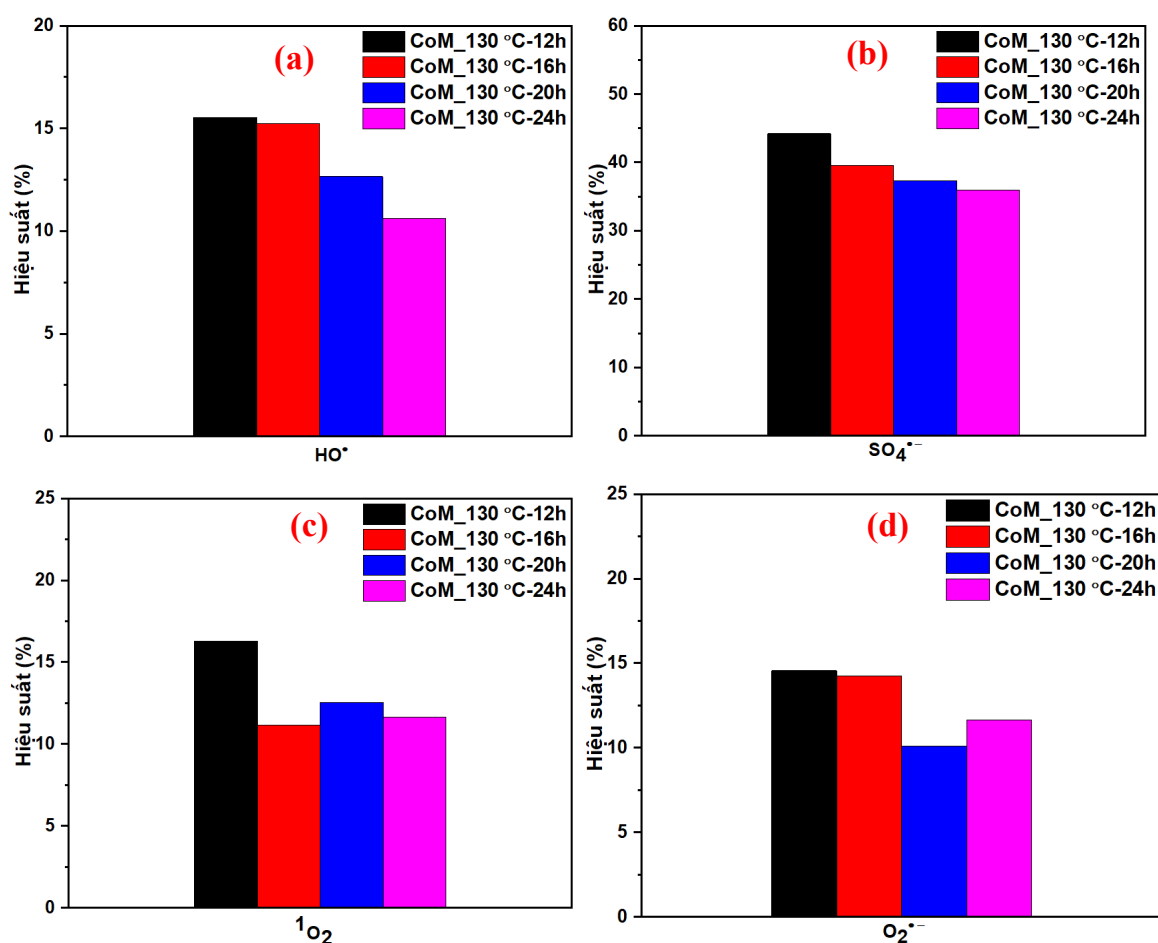


Hình 3.17. Ảnh hưởng của các tác nhân oxi hóa từ vật liệu CoM_120 °C tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Bảng 3.11. Kết quả ảnh hưởng của tác nhân oxi hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.

Tên vật liệu	HO $\cdot$	SO $_4^{\cdot-}$	1O_2	O $_2^{\cdot-}$
CoM_120 °C-12 h	15,15	49,42	13,65	17,62
CoM_120 °C-16 h	14,45	48,71	16,20	17,50
CoM_120 °C-20 h	13,93	45,56	8,41	16,64
CoM_120 °C-24 h	12,12	47,18	9,89	15,30

Khi tăng nhiệt độ tổng hợp CoM lên 130 °C (Hình 3.18 và Bảng 3.12), xu hướng suy giảm càng rõ rệt. Khi thời gian tổng hợp tăng từ 12 đến 24 giờ, ảnh hưởng của các gốc HO $\cdot$ và SO $_4^{\cdot-}$ giảm liên tục (từ 16,53% xuống 15,62% và từ 47,21% xuống 42,98%), trong khi 1O_2 có xu hướng tăng nhẹ, đạt 15,99% ở 24 giờ. Sự thay đổi này cho thấy thời gian thủy nhiệt kéo dài trong điều kiện nhiệt cao có thể gây biến đổi cấu trúc xốp của MIL-101(Fe) và tăng kết tụ CoFe $_2$ O $_4$, làm giảm khả năng tạo gốc mạnh (SO $_4^{\cdot-}$, HO $\cdot$) [137,125].



Hình 3.18. Ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa từ vật liệu CoM_130 °C tổng hợp ở các thời gian khác nhau.

Bảng 3.12. Kết quả ảnh hưởng của tác nhân oxy hóa đến hiệu suất (%) xử lý TC.

Tên vật liệu	HO•	SO ₄ •-	¹ O ₂	O ₂ •-
CoM_130 °C-12h	16,53	47,21	12,30	14,55
CoM_130 °C-16h	15,22	44,55	9,15	14,26
CoM_130 °C-20h	12,65	43,33	10,54	10,10
CoM_130 °C-24h	15,62	42,98	15,99	11,64

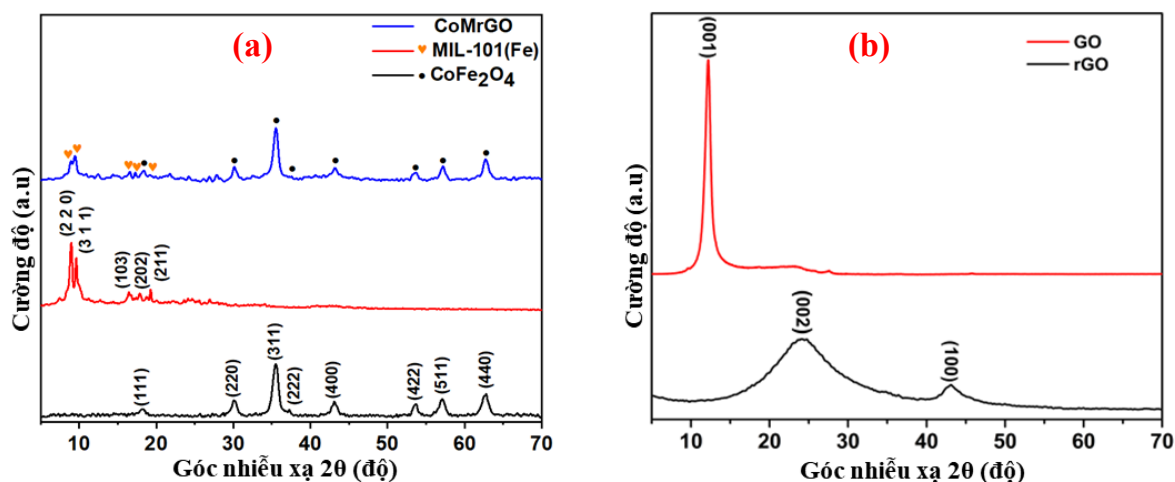
Sau khi tiến hành khảo sát toàn diện các điều kiện tổng hợp ở nhiều mức nhiệt độ, thời gian và tỷ lệ thành phần khác nhau, đồng thời phân tích sâu đặc trưng cấu trúc của vật liệu bằng các kỹ thuật XRD, SEM, EDX và FT-IR, kết hợp với việc đánh giá hiệu quả phân hủy TC thông qua quá trình kích hoạt persulfate, có thể khẳng định

rằng điều kiện 110 °C trong 20 giờ và tỷ lệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ là các điều kiện tối ưu để tổng hợp CoM làm xúc tác cho quá trình kích hoạt PS, tạo ra nhiều tác nhân oxi hoá hoạt động nhất, đặc biệt các gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$, đồng thời cho hiệu quả xử lý TC cao nhất. Ở các điều kiện này, khung MIL-101(Fe) được hình thành với độ kết tinh cao, duy trì cấu trúc ổn định, đồng thời CoFe_2O_4 phân bố đồng đều trên bề mặt mà không xảy ra hiện tượng kết tụ quá mức. Sự cân bằng giữa quá trình kết tinh và hạn chế thoái hóa cấu trúc ở điều kiện này giúp tối đa hóa diện tích bề mặt hoạt động và tạo ra nhiều tâm xúc tác hiệu quả, từ đó nâng cao đáng kể khả năng phân hủy TC. Ngược lại, các điều kiện có nhiệt độ cao hơn hoặc thời gian kéo dài hơn dẫn đến thoái hóa khung MIL-101(Fe), giảm diện tích bề mặt, từ đó giảm hiệu suất xử lý TC. Do đó, 110 °C, trong 20 giờ và tỷ lệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)} = 1:1$ được chọn là điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu có độ bền cấu trúc cao và hiệu quả xử lý tốt nhất. Trên cơ sở này, đây là điều kiện tổng hợp được lựa chọn để phát triển hệ vật liệu ba thành phần CoM/rGO, kỳ vọng mang lại sự ổn định lâu dài, hiệu quả xử lý được gia tăng và tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý nước thải chứa kháng sinh.

3.5. Kết quả hệ vật liệu ba thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$ (CoM/rGO)

3.5.1. Kết quả giản đồ XRD

Các đặc trưng về thành phần pha và cấu trúc tinh thể của các vật liệu GO, rGO, CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và vật liệu tổ hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$ (CoM/rGO) được phân tích bằng phương pháp XRD, kết quả được trình bày trong Hình 3.19a-b. Mẫu GO xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại góc $2\theta = 10,27^\circ$; ứng với mặt phẳng mạng (001), trong khi rGO thể hiện đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 24,55^\circ$; tương ứng với mặt phẳng mạng (002). Những kết quả này chứng tỏ quá trình tổng hợp GO và rGO đã được thực hiện thành công với độ tinh khiết cao, phù hợp với các báo cáo trước đây [31,77].



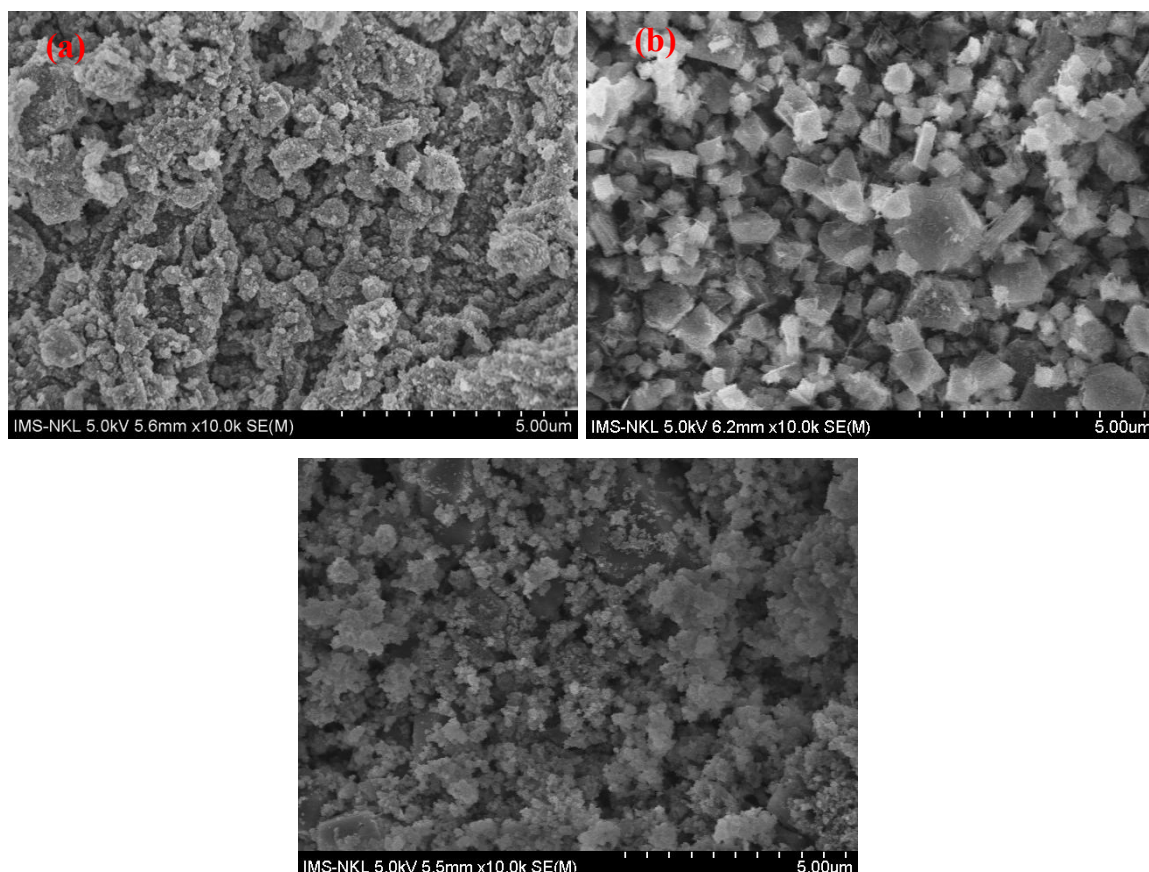
Hình 3.19. XRD của CoFe₂O₄, MIL-101(Fe) và CoM/rGO (a); GO và rGO (b).

CoFe₂O₄ thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các góc 2θ khác nhau: 19,1°; 30,5°; 35,9°; 37,1°; 44,1°; 53,9°; 57,4°; 63,1° tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440). Kết quả này phù hợp với phổ chuẩn JCPDS 22-1086 và nghiên cứu khác đã công bố trước đó [137,96]. Bên cạnh đó, MIL-101(Fe) cũng thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các giá trị 2θ là 8,99°; 9,56°; 17,91°; 19,25° tương ứng với các mặt mạng tinh thể (220), (311), (511) và (852), phù hợp với các giá trị nghiên cứu đã công bố trước đó [63,165]. Vật liệu CoM/rGO đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của 2 vật liệu đơn CoFe₂O₄ và MIL-101(Fe). Tuy nhiên, không quan sát thấy đỉnh riêng biệt của rGO, có thể do lượng GO ban đầu tương đối thấp (3% theo khối lượng) và sự phân tán đồng đều ở dạng lớp mỏng trong quá trình tổng hợp. Kết quả nhiễu xạ tia X đã xác nhận các vật liệu GO, rGO, CoFe₂O₄, MIL-101(Fe) và CoM/rGO được tổng hợp thành công và có độ tinh khiết cao.

3.5.2. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét SEM

Đặc điểm hình thái bề mặt của các vật liệu MIL-101(Fe), CoFe₂O₄ và CoM/rGO được phân tích bằng ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy MIL-101(Fe) có cấu trúc dạng bát diện hình thoi xếp chồng lên nhau (Hình 3.20a) [92]. CoFe₂O₄ là các hạt dạng hình cầu (Hình 3.20b). Tuy nhiên, các hạt này không phân tán hoàn toàn mà tạo thành cụm hạt do lực hút từ tính đặc trưng của vật liệu ferrit [23]. Hình thái bề mặt của vật liệu CoM/rGO (Hình 3.20c) cho thấy sự phân bố khá đồng đều giữa ba

thành phần. Có thể thấy rằng sự kết hợp giữa CoFe_2O_4 , GO và MIL-101(Fe) tạo ra hệ vật liệu có bề mặt xốp, không đồng nhất, giúp mở rộng diện tích tiếp xúc và tăng cường khả năng hấp phụ. Ngoài ra, rGO cũng giúp phân tán đều CoFe_2O_4 làm hạn chế sự kết tụ và phủ đều lên bề mặt cũng như các khe xốp của MIL-101(Fe) [57].



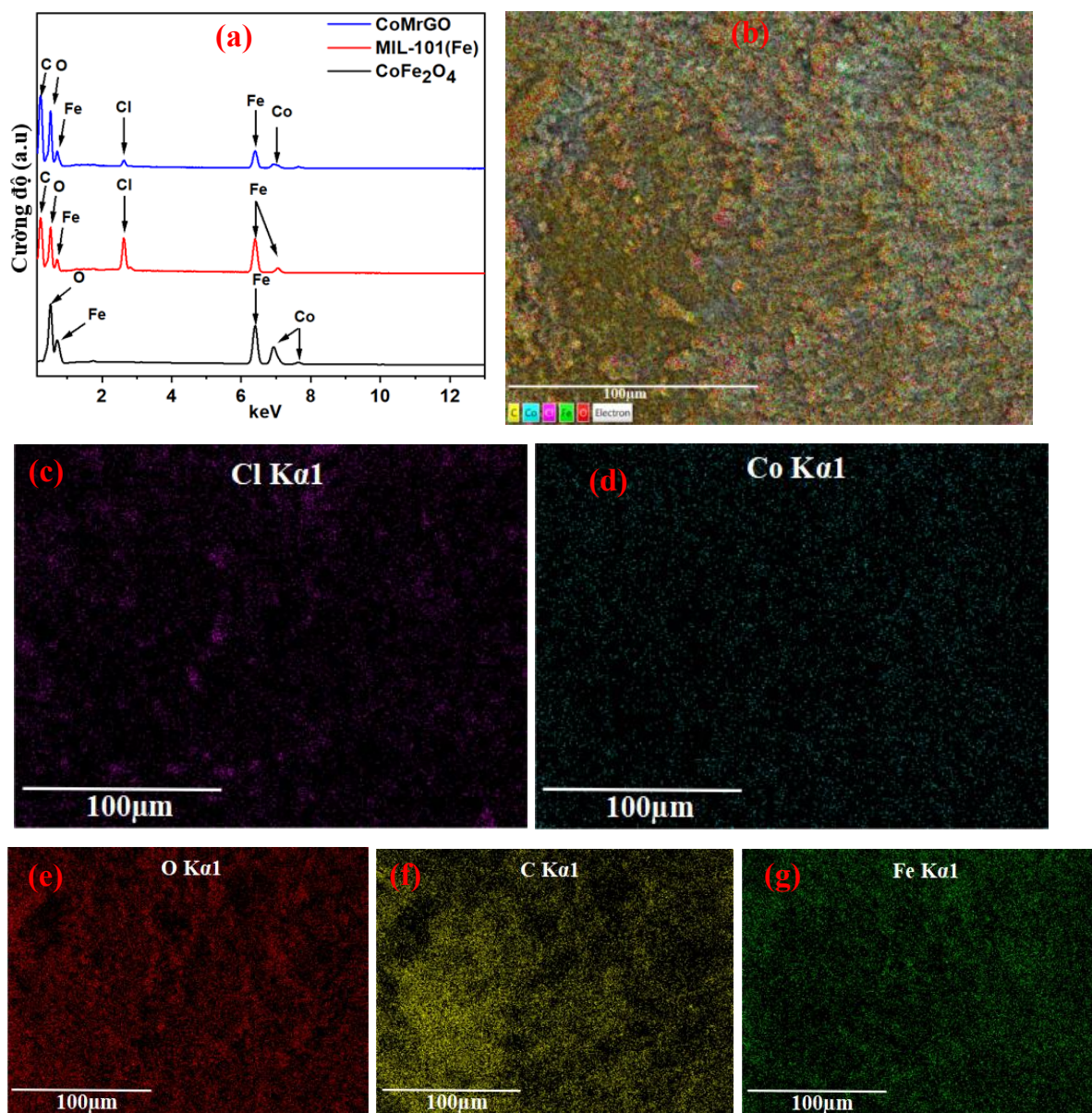
Hình 3.20. Ảnh SEM của MIL-101(Fe) (a), CoFe_2O_4 (b), và CoM/rGO (c).

3.5.3. Kết quả phổ EDX

Kết quả đo phổ EDX được trình bày trong Hình 3.21a cho thấy các thành phần nguyên tố của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và CoM/rGO. CoFe_2O_4 xuất hiện các peak đặc trưng cho nguyên tố O (20,83% wt. tại vị trí 0,51 keV); nguyên tố Co (28,21% wt. tại 6,95; 7,65 keV) và nguyên tố Fe (50,96% wt. tại 0,71; 6,41 keV). MIL-101(Fe) xuất hiện các peak đặc trưng cho nguyên tố C (34,31% wt. tại 0,24 keV); nguyên tố O (23,06% wt. tại 0,51 keV); nguyên tố Fe (36,21% wt. tại 0,71; 6,41; 7,06 keV) và nguyên tố Cl (6,4% wt. tại 2,63 keV). CoM/rGO xuất hiện đầy đủ các nguyên tố đặc trưng của CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO, không có mặt của các nguyên tố lạ,

chúng tỏ vật liệu đã được tổng hợp thành công. Cụ thể, vật liệu ghép CoM/rGO có sự xuất hiện của nguyên tố Fe (26,06% wt. tại vị trí 0,73; 6,41 keV); nguyên tố O (33,33% wt. tại 0,51 keV); nguyên tố Co (7,22% wt. tại 6,95 keV); nguyên tố C (31,78% wt. tại 0,25 keV) và nguyên tố Cl (1,61% wt. tại 2,63 keV).

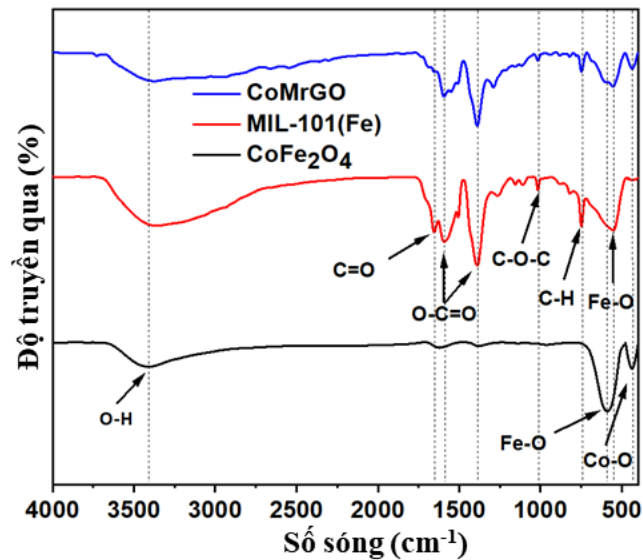
Phổ EDX- mapping cho thấy sự phân bố khá đều của các thành phần nguyên tố đối với từng vật liệu và sự phân bố của CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe) trên bề mặt vật liệu CoM/rGO (Hình 3.21b-g).



Hình 3.21. Kết quả EDX (a) và EDX-Mapping (b-g) của CoM/rGO.

3.5.4. Kết quả phổ FT-IR

Kết quả đo phổ FT-IR của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và CoM/rGO được trình bày trong Hình 3.22, cho thấy các dao động liên kết đặc trưng của từng vật liệu. CoFe_2O_4 có dao động hấp thụ ở 418 cm^{-1} và 600 cm^{-1} do dao động kéo dài của oxit kim loại trong nhóm phức bát diện Co(II)-O^{2-} và Fe(III)-O^{2-} phức của nhóm tứ diện của CoFe_2O_4 [137]. Các dao động đặc trưng ở 543 cm^{-1} , 752 cm^{-1} , 1014 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} và 1654 cm^{-1} đặc trưng của vật liệu MIL-101(Fe). Cụ thể, dao động ở 543 cm^{-1} được gán cho liên kết Fe-O trong khung hữu cơ kim loại. Các dao động ở 752 cm^{-1} và 1014 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động của C-H và C-O-C. Các dao động nằm ở 1392 và 1595 cm^{-1} biểu thị các dao động đối xứng và không đối xứng của nhóm O-C=O. Ngoài ra, dao động ở 1654 cm^{-1} tương ứng với liên kết C=O trong các nhóm carboxylate [92]. Ngoài ra, dao động rộng trong khoảng $2700 - 3700\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết kéo dài của nhóm O-H có trong H_2O hấp phụ lên bề mặt vật liệu [13]. Khi kết hợp CoFe_2O_4 , rGO và MIL-101(Fe) để tạo thành composite CoM/rGO, quan sát thấy cường độ dải giảm ở 3409 cm^{-1} , cho thấy sự hấp phụ nước hoặc mất nhóm hydroxyl. Đồng thời, các dao động ở 1657 cm^{-1} (C=O) và 1017 cm^{-1} (C-O-C) thể hiện những thay đổi do tương tác giữa các thành phần. Tuy nhiên, việc bảo toàn các dao động liên kết xác nhận rằng tính toàn vẹn về cấu trúc của vật liệu vẫn còn nguyên vẹn. Những thay đổi quang phổ này phản ánh sự phối hợp mạnh mẽ giữa MIL-101(Fe), CoFe_2O_4 và rGO, tạo ra vật liệu tổng hợp có các tính chất nâng cao phù hợp cho các ứng dụng xúc tác và xử lý môi trường.

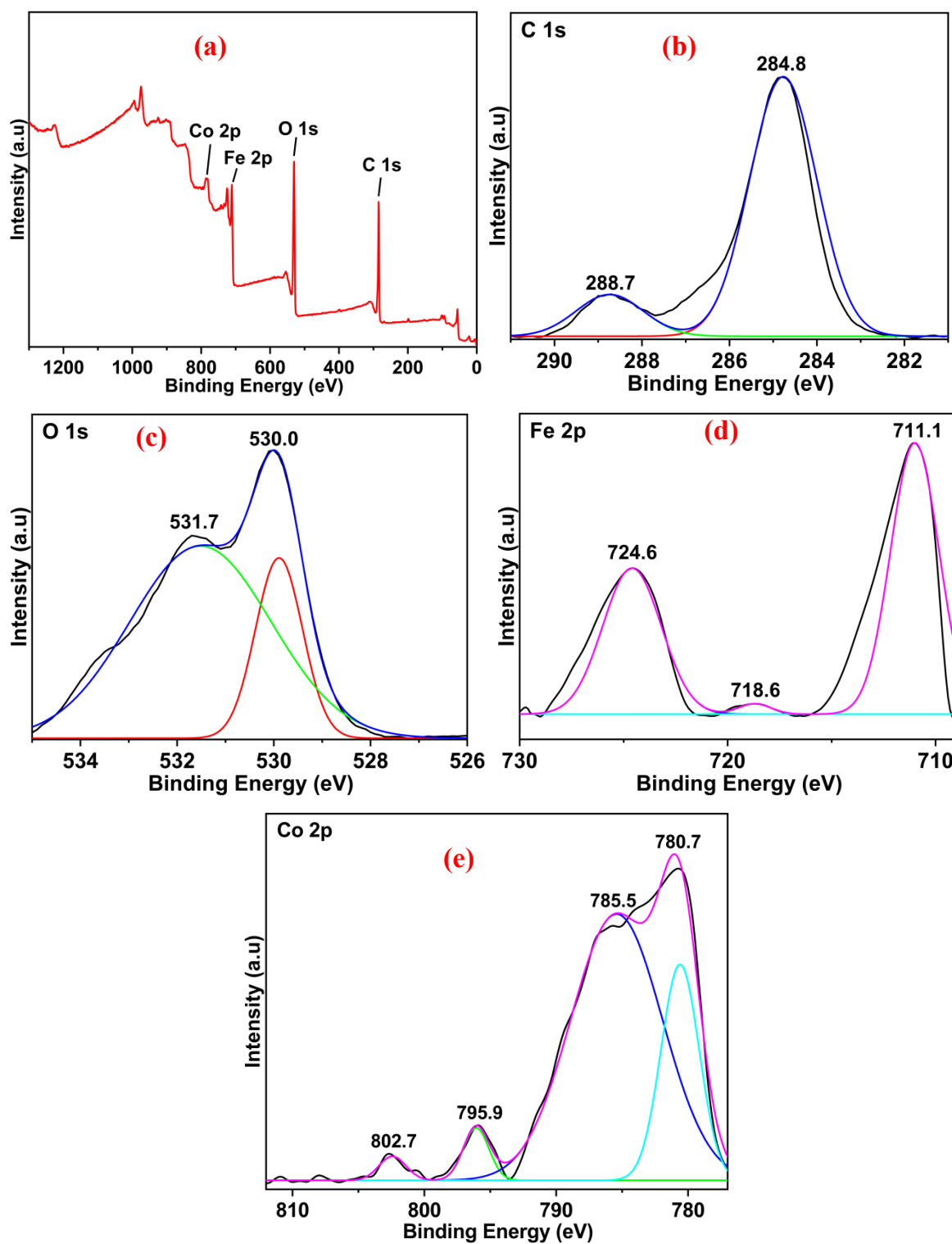


Hình 3.22. Kết quả phổ FT-IR của vật liệu CoFe_2O_4 , MIL101(Fe), và CoM/rGO.

3.5.5. Kết quả phổ XPS

Kết quả phân tích phổ quang điện tử tia X (XPS) trong phạm vi quét rộng từ 0–1300 eV khẳng định rõ ràng rằng vật liệu composite CoMIG bao gồm các nguyên tố C, Co, Fe và O (Hình 3.23). Phổ XPS quét rộng của vật liệu composite CoMIG cho thấy các vạch quang điện tử ở năng lượng liên kết khoảng 285, 530, 711 và 782 eV, có thể lần lượt được quy cho C1s, O1s, Fe2p và Co2p (Hình 3.23a). Trong phổ C1s (Hình 3.23b), năng lượng liên kết ở 284,8 eV được quy cho các đỉnh đặc trưng của liên kết C=C, C-C và C-H [85]. Ngoài ra, đỉnh ở 288,7 eV tương ứng với liên kết C=O của vòng benzoic và axit 2-Hydroxy-1,4-benzenedicarboxylic (H2BDC) [29]. Phổ đồ O1s của CoMIG thể hiện hai đỉnh riêng biệt ở khoảng 531,7 và 530,0 eV (Hình 3.23c), có thể lần lượt liên quan đến các thành phần oxy của liên kết terephthalate và liên kết Fe-O của CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO [85, 100, 159]. Đối với phổ Fe2p (Hình 3.23d), CoMIG thể hiện các đỉnh tại 711,1 eV, 718,6 eV và 724,6 eV, liên quan đến $\text{Fe}2p_{3/2}$ và $\text{Fe}2p_{1/2}$, cho thấy sự hiện diện của Fe(II) (711,1 và 718,6 eV), Fe(III) (724,6 eV) trong CoMIG [100, 159]. Ngoài ra, phổ Co2p của CoMIG (Hình 3.23e) cho thấy bốn đỉnh tập trung tại 780,7 eV và 795,9 eV, tương ứng với $\text{Co}2p_{3/2}$ và $\text{Co}2p_{1/2}$, cho thấy sự hiện diện của Co^{3+} . Hai đỉnh khác được quan sát thấy ở 785,5 eV ($\text{Co}2p_{3/2}$) và ở 802,7 eV ($\text{Co}2p_{1/2}$) có thể liên quan đến sự hiện diện của

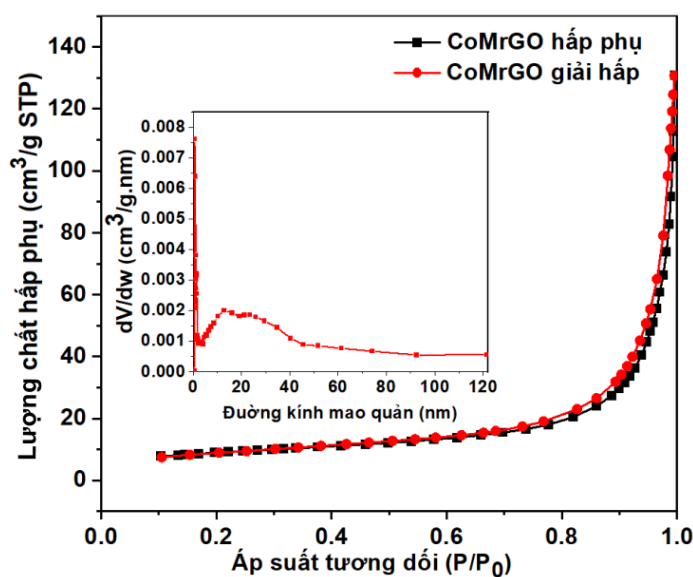
Co^{2+} [159]. Những kết quả thu được này phù hợp với những kết quả thu được từ phân tích FT-IR.



Hình 3.23. Kết quả phổ XPS của vật liệu CoM/rGO.

3.5.6. Kết quả diện tích bề mặt vật liệu và kích thước lỗ

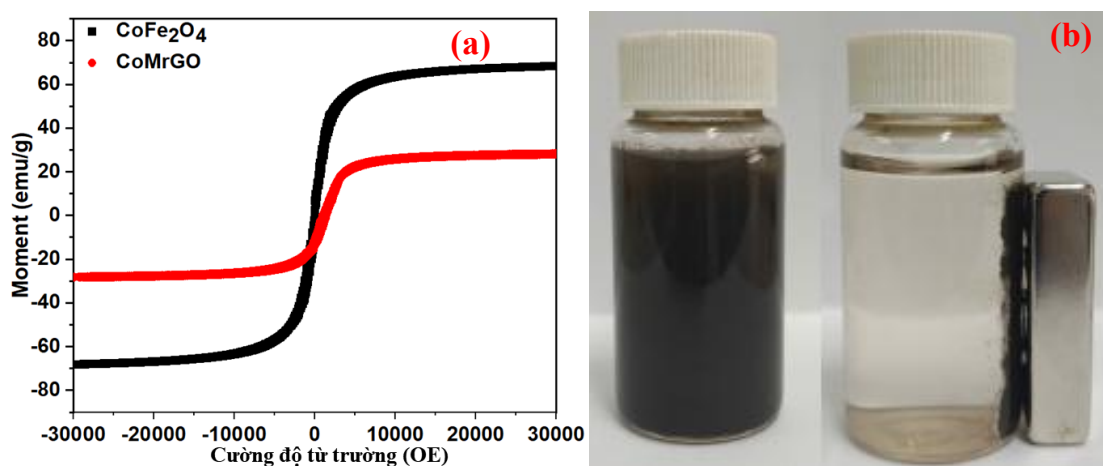
Diện tích bề mặt, cấu trúc xốp và thể tích mao quản là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ các chất ô nhiễm lên bề mặt của chất xúc tác; do đó, tăng cường sự phân hủy của chất ô nhiễm. Phương pháp BET trong môi trường khí nitơ được sử dụng để tìm ra các đặc tính xốp của vật liệu CoM/rGO (Hình 3.24). Kết quả cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của vật liệu thuộc loại IV với vòng trễ H3, được phân loại theo IUPAC [133]. Ở vùng áp suất tương đối thấp ($P/P_0 < 0,2$) lượng khí hấp phụ tăng dần dần đến sự hình thành lớp đơn phân tử và lớp đa phân tử trên bề mặt mao quản; cho thấy vật liệu có diện tích bề mặt đáng kể để các phân tử khí hấp phụ vào. Khi áp suất đạt gần áp suất bão hòa của nitơ ($P/P_0 > 0,8$), đường hấp phụ tăng mạnh kèm theo vòng trễ rõ ràng chứng tỏ vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình [128]. Diện tích bề mặt BET của vật liệu CoM/rGO là $39,96 \text{ m}^2/\text{g}$, với kích thước lỗ mao quản trung bình là $17,52 \text{ nm}$ và thể tích lỗ mao quản là $1,23 \text{ cm}^3/\text{g}$, được tính toán bằng phương pháp BJH. Việc kết hợp CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO làm giảm đáng kể diện tích bề mặt và thể tích lỗ mao quản so với MIL-101(Fe) (được báo cáo là có diện tích bề mặt là $166,97 \text{ m}^2/\text{g}$) [117]. Sự giảm này cho thấy các hạt CoFe_2O_4 đã được bao bọc và phân tán trong các lỗ mao quản của MIL-101(Fe), dẫn đến số lượng các vị trí hoạt động tăng lên và hiệu suất xúc tác được cải thiện.



Hình 3.24. Đồ thị hấp phụ-giải hấp và kích thước lỗ mao quản của vật liệu CoM/rGO.

3.5.7. Kết quả đo từ tính

Đặc tính từ của vật liệu được phân tích thông qua phép đo VSM (từ kế mẫu rung). Kết quả đo từ tính của vật liệu CoFe_2O_4 và CoM/rGO trong khoảng -3 đến +3 KOe được trình bày trong Hình 3.25. Các vòng từ trễ cho thấy CoFe_2O_4 và CoM/rGO thể hiện các đặc tính của vật liệu sắt từ [97]. Giá trị từ hóa bão hòa của vật liệu tổ hợp CoM/rGO (28,77 emu/g) thấp hơn CoFe_2O_4 tinh khiết (68,82 emu/g). Kết quả này được giải thích do sự có mặt của MIL-101(Fe) và rGO không có từ tính dẫn đến làm loãng pha từ tính, ngoài ra hiệu ứng che chắn bề mặt và phân tán hạt CoFe_2O_4 trong mạng MIL-101(Fe)/rGO cũng góp phần làm giảm tương tác từ [117]. Tuy nhiên, đường cong vẫn giữ đặc trưng của vật liệu sắt từ, chứng tỏ CoFe_2O_4 vẫn duy trì được cấu trúc spinel và tính chất từ. Như vậy, CoM/rGO có thể được thu hồi dễ dàng bằng nam châm có từ trường mạnh.



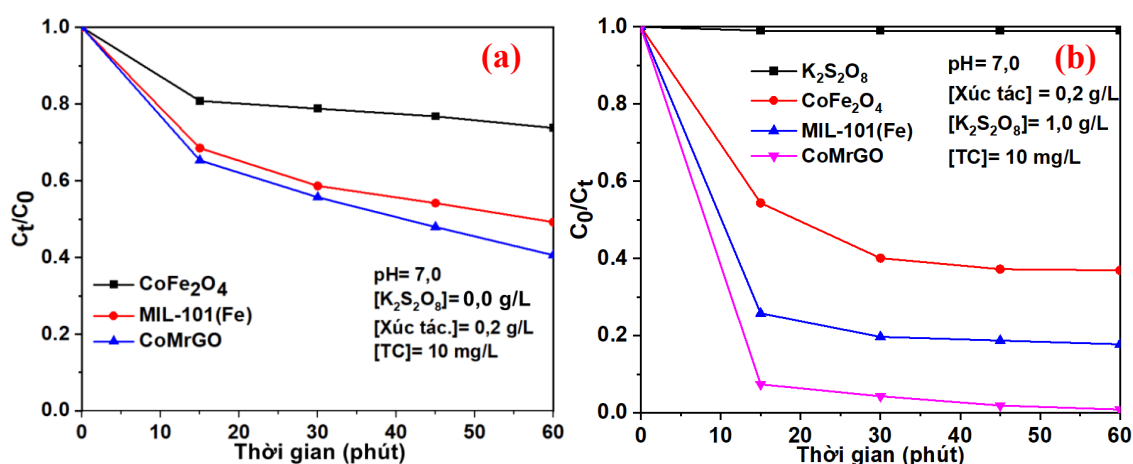
Hình 3.25. Vòng từ trễ của vật liệu CoFe_2O_4 và CoM/rGO (a) và khả năng thu hồi bằng nam châm (b).

3.5.8. Kết quả xử lý kháng sinh TC

3.5.8.1. So sánh khả năng xử lý kháng sinh TC của các vật liệu khác nhau

Kết quả khảo sát khả năng xử lý TC của các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), CoM/rGO được tiến hành trong điều kiện: hàm lượng vật liệu 0,2 g/L, nồng độ PS ban đầu là 1 g/L, pH là 7,0; nồng độ TC ban đầu là 10 mg/L, thể tích dung dịch là 200 mL. Kết quả khảo sát sơ bộ khả năng kích hoạt PS của các loại vật liệu đạt được trình bày trong Hình 3.26. Kết quả cho thấy khi không có PS, MIL-101(Fe) đạt được

50,82% khả năng phân hủy TC, CoFe_2O_4 đạt 26,23% và hỗn hợp CoM/rGO đạt 59,41%. Điều này làm nổi bật tác dụng hiệp đồng của việc kết hợp CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe) trên rGO, giúp tăng diện tích bề mặt và cải thiện hiệu quả xử lý. Dưới sự kích hoạt của PS, hiệu suất phân hủy TC của ba vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), CoM/rGO lần lượt đạt giá trị 63,21%; 82,31%; 99,1% sau 60 phút xử lý. Điều này chứng minh hiệu quả đáng chú ý của phương pháp kích hoạt PS, nhờ khả năng tạo ra nhiều gốc tự do, đẩy nhanh quá trình phân hủy và tăng cường khả năng xử lý. Đáng chú ý, chỉ riêng PS, không có chất xúc tác, thì khả năng phân hủy TC gần như không xảy ra. Dựa trên những kết quả này, CoM/rGO đã được chọn là vật liệu tối ưu để phân hủy TC thông qua phương pháp kích hoạt PS.

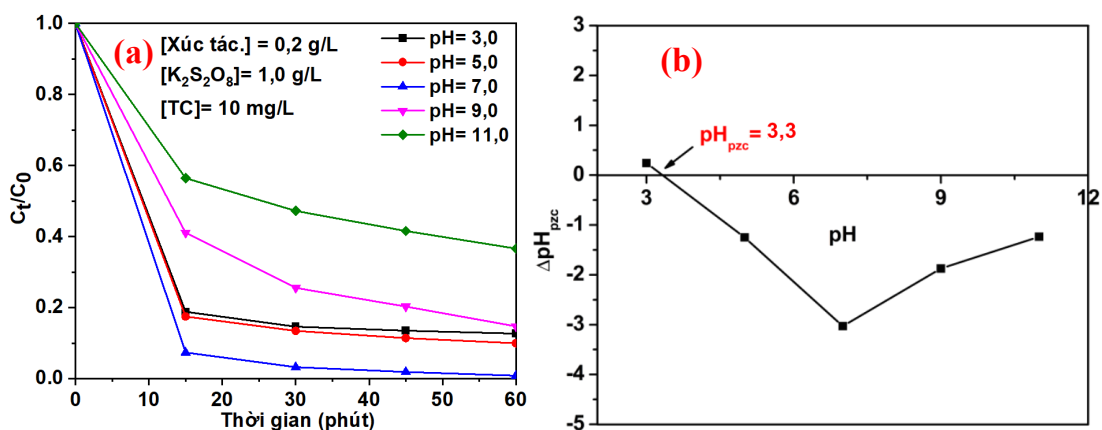
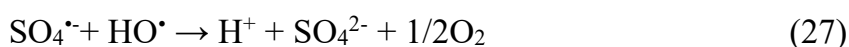


Hình 3.26. So sánh khả năng phân hủy TC của CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và CoM/rGO khi không có PS (a) và có PS (b).

3.5.8.2. Ảnh hưởng của pH

pH là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả phân hủy TC cần được nghiên cứu để tìm ra pH tối ưu cho hiệu quả xử lý cao nhất. Để kiểm tra ảnh hưởng của nó, các thí nghiệm đã được tiến hành trong điều kiện: hàm lượng vật liệu = 0,2 g/L, nồng độ PS ban đầu là 1 g/L, nồng độ TC ban đầu là 10 mg/L, thể tích dung dịch là 200 mL, thời gian 60 phút; với pH dung dịch được điều chỉnh trong khoảng từ 3,0 đến 11,0. Kết quả được thể hiện trong Hình 3.27a cho thấy quá trình phân hủy TC hiệu quả hơn trong môi trường axit so với môi trường kiềm, với hiệu suất cao nhất được quan sát thấy trong điều kiện trung tính. Cụ thể, hiệu suất phân

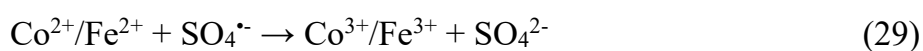
hủy là 87,05% ở pH= 3,0; 90,32% ở pH=5,0 và 99,1% ở pH=7,0, tuy nhiên hiệu suất phân hủy giảm xuống còn 83,17% ở pH=9,0 và 63,64% ở pH=11,0. Xu hướng này có thể giải thích là do điểm điện tích bằng không (pH_{pzc}) của vật liệu CoM/rGO đã được xác định đạt giá trị là 3,3 (Hình 3.27b) và các dạng tồn tại của TC tại các giá trị pH khác nhau: tại $pH < 3,3$ TC tồn tại ở dạng TCH^{3+} , tại $3,3 < pH < 7,7$ tồn tại ở dạng TCH^{2+} , tại $pH > 7,7$ TC tồn tại ở dạng TCH^{2-} và/hoặc TC^{2-} [122]. Từ đó hiệu suất phân hủy TC được giải thích như sau: tại pH 3,0 bề mặt vật liệu tích điện dương và các phân tử TC, chứa các nhóm tích điện dương (TCH^{3+}), chịu lực đẩy tĩnh điện với bề mặt, làm giảm khả năng hấp phụ. Ngoài ra, trong môi trường axit, các ion H^+ hoạt động như chất dọn gốc $HO^\bullet$ và $SO_4^{\bullet-}$, cản trở quá trình phân hủy TC [164]. Trong điều kiện môi trường dung dịch kiềm (pH 9,0 và pH 11,0), bề mặt vật liệu tích điện âm, trong khi các phân tử TC chủ yếu ở dạng tích điện âm (TCH^{2-} và/hoặc TC^{2-}) [135]. Điều này dẫn đến lực đẩy tĩnh điện, làm giảm khả năng hấp phụ TC trên bề mặt vật liệu từ đó làm giảm hiệu quả phân hủy TC. Hơn nữa, trong điều kiện kiềm, các gốc $SO_4^{\bullet-}$ và $HO^\bullet$ phản ứng theo (Pt. 27) [55], các gốc tự do bị giảm đi dẫn đến hiệu quả xử lý TC kém. Ở pH 5,0 và pH 7,0; mặc dù bề mặt vật liệu vẫn mang điện tích âm nhưng các phân tử TC tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực (TCH^{2+}) giúp tăng cường tương tác của chúng với bề mặt vật liệu. Điều này làm tăng khả năng hấp phụ TC lên bề mặt vật liệu nên cải thiện đáng kể hiệu suất phân hủy. Vì vậy, $pH = 7,0$ được chọn làm pH tối ưu cho các thí nghiệm ảnh hưởng tiếp theo.

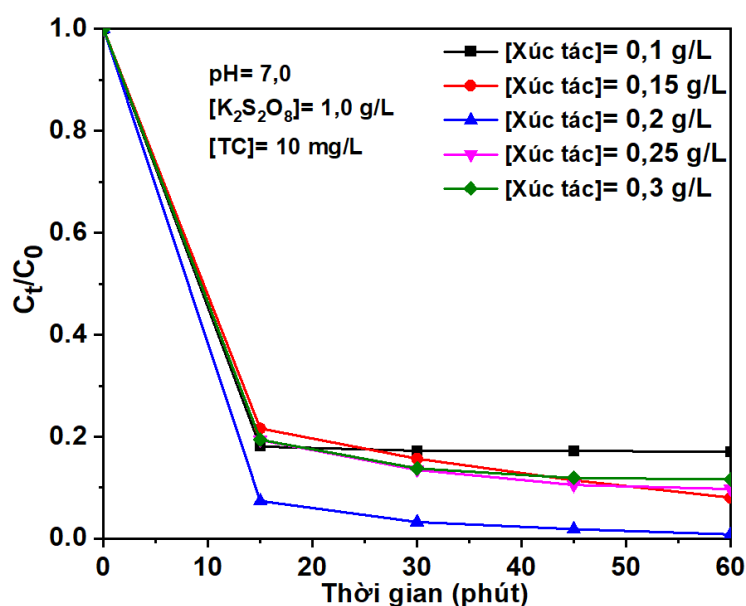


Hình 3.27. Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý TC (a), và pH_{pzc} (b) của CoM/rGO.

3.5.8.3. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu

Ảnh hưởng liều lượng vật liệu CoM/rGO đến khả năng phân hủy TC đã được nghiên cứu trong khoảng 0,1 g/L đến 0,3 g/L. Các thí nghiệm này được tiến hành trong điều kiện: thời gian là 60 phút, nồng độ ban đầu của PS và TC lần lượt là 1 g/L và 10 mg/L, pH là 7,0; thể tích dung dịch là 200 mL. Kết quả được thể hiện trong Hình 3.28, cho thấy việc tăng liều lượng vật liệu từ 0,1 g/L đến 0,2 g/L đã cải thiện hiệu suất phân hủy TC từ 83,31% đến 99,1%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng vật liệu lên 0,3 g/L đã làm giảm hiệu suất xuống còn 86,62%. Kết quả này có thể được giải thích như sau: ở hàm lượng vật liệu thấp hơn, diện tích tiếp xúc hạn chế giữa các phân tử TC và bề mặt vật liệu làm giảm sự hấp phụ TC. Ngoài ra, số lượng gốc tự do được tạo ra không đủ để phân hủy TC hiệu quả, dẫn đến hiệu suất thấp hơn. Việc tăng hàm lượng vật liệu làm tăng cường tương tác giữa PS và vật liệu, thúc đẩy kích hoạt PS và tạo ra nhiều gốc tự do hơn để đẩy nhanh quá trình phân hủy TC [87]. hàm lượng vật liệu lớn hơn cũng làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu, tạo điều kiện cho sự hấp phụ TC và tăng cường khả năng phản ứng. Tuy nhiên, khi hàm lượng vật liệu trở nên quá cao, hiệu quả phân hủy giảm do sự tự phân hủy của các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (như được mô tả bởi Pt.28) [129]. Ngoài ra, các vị trí hoạt động dư thừa, chẳng hạn như Co^{2+} và Fe^{2+} trong vật liệu CoM/rGO, có thể thu giữ các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$, làm cạn kiệt các gốc tự do và làm giảm hiệu quả xử lý (Pt.29) [103]. Dựa trên những phát hiện này, hàm lượng vật liệu là 0,2 g/L đã được chọn cho các nghiên cứu ảnh hưởng khác trong nghiên cứu này.

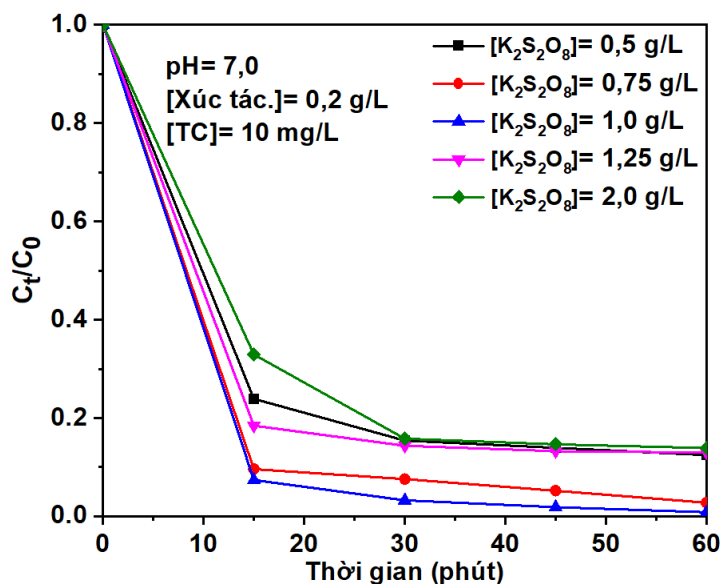
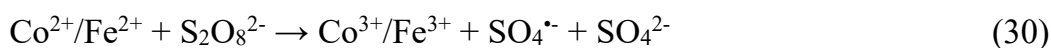




Hình 3.28. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu CoM/rGO đến hiệu quả xử lý TC.

3.5.8.4. Ảnh hưởng của nồng độ PS

Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ PS đến quá trình phân hủy TC, các thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện sau: thời gian là 60 phút, hàm lượng vật liệu là 0,2 g/L, nồng độ TC ban đầu là 10 mg/L, pH 7,0; thể tích dung dịch là 200 mL. Thay đổi nồng độ PS từ 0,5 đến 1,5 g/L. Kết quả được thể hiện trong Hình 3.29, việc tăng nồng độ PS từ 0,5 g/L lên 1,0 g/L đã nâng cao hiệu quả phân hủy từ 87,24% lên 99,1%. Xu hướng này chỉ ra rằng trong khi nồng độ PS cao hơn cung cấp nhiều cơ hội hơn cho kích hoạt PS. Tuy nhiên, việc tiếp tục tăng nồng độ PS lên 2,0 g/L đã làm giảm hiệu quả xuống còn 86,36%. Có thể giải thích tại nồng độ thích hợp, PS tương tác hiệu quả với vật liệu CoM/rGO, phản ứng với Fe^{2+} và Co^{2+} để tạo ra các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$, thúc đẩy quá trình phân hủy TC (Pt. 30) [68]. Tuy nhiên, nồng độ PS quá mức có thể dẫn đến các phản ứng dập tắt gốc hoặc hình thành các gốc $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ (Pt.31) [110], cả hai đều làm giảm hiệu quả phân hủy. Trong khi hiệu suất phân hủy tại PS là 1,0 g/L đạt 99,1% cao hơn một chút so với PS là 0,75 g/L (97,18%). Chênh lệch hiệu suất giữa hai nồng độ PS 0,75 g/L và 1,0 g/L chỉ 1,92%. Vì vậy, để giảm chi phí và hạn chế sử dụng hóa chất, nồng độ PS = 0,75 g/L được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ PS đến hiệu quả xử lý TC.

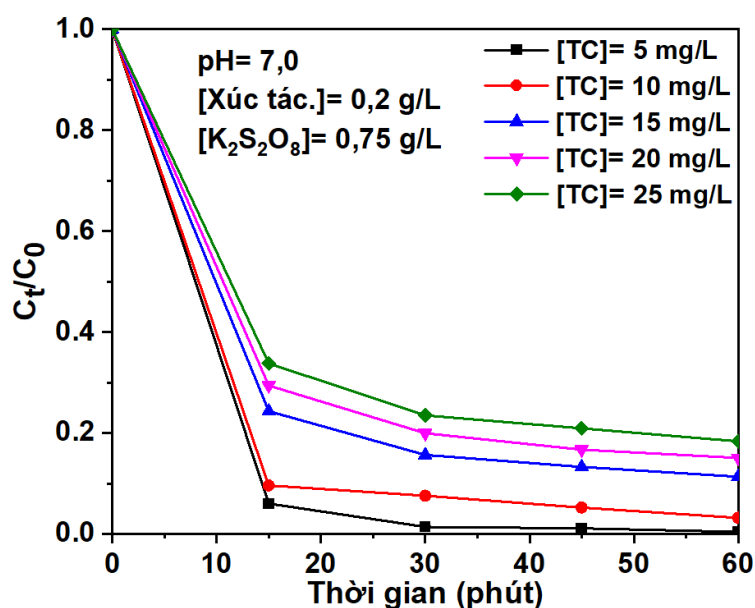
3.5.8.5. Ảnh hưởng của nồng độ kháng sinh TC

Để kiểm tra ảnh hưởng của nồng độ TC ban đầu đến quá trình phân hủy, các thí nghiệm đã được tiến hành trong các điều kiện sau: thời gian là 60 phút, hàm lượng vật liệu là 0,2 g/L, nồng độ PS ban đầu là 0,75 g/L, pH 7,0; thể tích dung dịch là 200 mL, với nồng độ TC ban đầu thay đổi từ 5 đến 25 mg/L. Như thể hiện trong Hình 3.30, hiệu suất phân hủy giảm khi nồng độ TC tăng; cụ thể, hiệu suất giảm từ 99,87% ở nồng độ TC ban đầu là 5 mg/L xuống 82,15% ở nồng độ TC ban đầu là 25 mg/L. Xu hướng này có thể được quy cho ba yếu tố chính:

- i) Nồng độ TC cao hơn dẫn đến nhiều phân tử được hấp phụ lên bề mặt của CoM/rGO, làm giảm các vị trí hoạt động có sẵn để kích hoạt PS và hạn chế sự tạo ra các gốc phản ứng [158].
- ii) Với nồng độ TC cao hơn nhưng hàm lượng PS và chất xúc tác không thay đổi, các vị trí hoạt động có sẵn và các gốc được tạo ra không đủ để phân hủy tất cả các phân tử TC, do đó làm giảm hiệu quả phân hủy [68].

iii) Nồng độ TC cao hơn dẫn đến sự hình thành một lượng lớn sản phẩm trung gian, cạnh tranh với TC để tạo ra các gốc phản ứng trên bề mặt chất xúc tác, ức chế hiệu quả phân hủy tổng thể [110].

Mặc dù hiệu suất phân hủy TC là 5 mg/L TC (99,87%) cao hơn so với mức 10 mg/L (97,18%), nhưng sự khác biệt khá nhỏ này, cùng với hiệu suất xử lý thực tế, 10 mg/L được chọn là nồng độ TC tối ưu ban đầu.



Hình 3.30. Ảnh hưởng của nồng độ TC đến hiệu quả xử lý.

Hiện nay, nhiều nghiên cứu tập trung vào quá trình phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, đặc biệt là TC bằng phương pháp kích hoạt PS cho thấy hiệu quả xử lý vượt trội (Bảng 3.13). Chẳng hạn, nhóm tác giả Tran và cộng sự (2020) đã báo cáo chỉ rGO kết hợp với phương pháp kích hoạt PS đã mang lại hiệu quả phân hủy TC lên tới 95% chỉ trong vòng 40 phút [136]. Tuy nhiên, do bản chất không từ tính của nó, việc thu hồi rGO là một thách thức của nghiên cứu này. Tương tự, nhóm nghiên cứu Pi và cộng sự đã phát triển hệ thống vật liệu từ tính OBC-Fe₃O₄, thể hiện hiệu quả 92,3% trong vòng 60 phút [112]. Tuy nhiên, nghiên cứu được tiến hành ở pH 3,0; đặt ra những thách thức như ăn mòn thiết bị và khả năng gây ô nhiễm thứ cấp. Các vật liệu khác, bao gồm BiFeO₃ pha tạp Ag (91% trong 60 phút) [105] và rGO-Co₃O₄ (96% trong 60 phút) [31], cũng cho thấy hiệu quả cao khi sử dụng phương pháp kích hoạt PS. Tuy nhiên, các vật liệu này chủ yếu hoạt động tốt trong môi trường dung

dịch có tính axit và bản chất không từ tính của chúng hạn chế khả năng phục hồi, dẫn đến khả năng gây ô nhiễm thứ cấp. Điều thú vị là các nghiên cứu về quá trình phân hủy TC sử dụng phương pháp kích hoạt PS mà không có chất xúc tác cũng đã báo cáo những kết quả đáng chú ý. Ví dụ, nghiên cứu của nhóm tác giả Xu và cộng sự đã chứng minh rằng dưới sự chiếu xạ của đèn UVC trong môi trường trung tính, hiệu quả phân hủy TC đạt 98,4% sau 150 phút [157]. Những phát hiện này nhấn mạnh rằng phương pháp kích hoạt PS có thể đạt hiệu quả cao trong việc phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong một khoảng thời gian ngắn đồng thời giảm thiểu rủi ro ô nhiễm thứ cấp nếu chọn được chất xúc tác phù hợp. Trong nghiên cứu này, phát triển hệ xúc tác CoM/rGO đạt hiệu quả đáng chú ý (97,18% trong vòng 60 phút trong điều kiện pH trung tính) với khả năng thu hồi dễ dàng bằng nam châm.

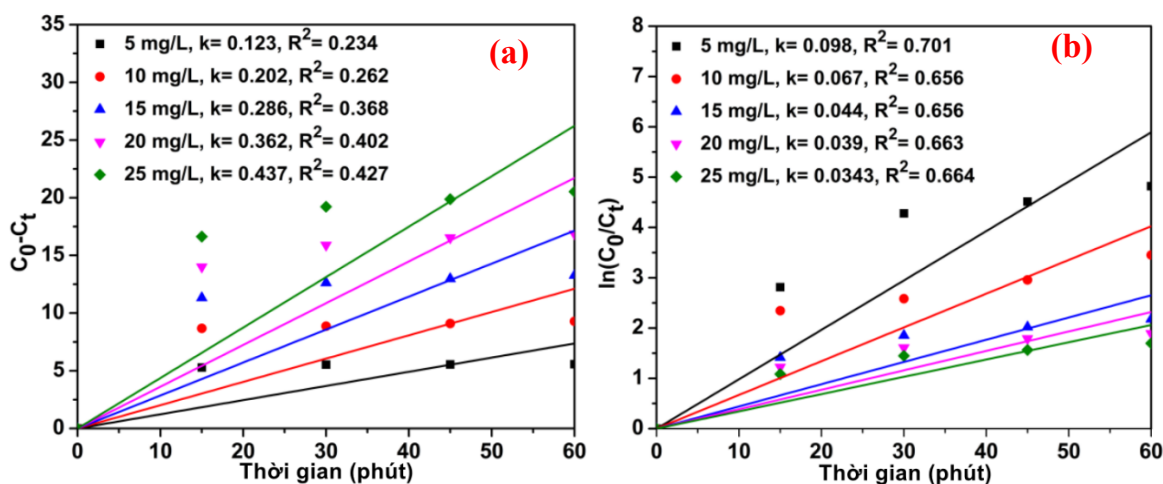
Bảng 3.13. So sánh hiệu quả xử lý TC bằng phương pháp kích hoạt PS đối với các vật liệu khác nhau.

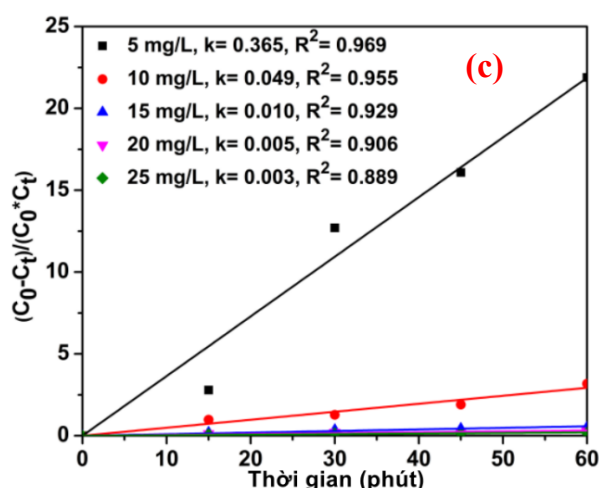
Chất xúc tác	Điều kiện thí nghiệm	Hiệu suất (%)	Thời gian (phút)	TLTK
rGO-Co ₃ O ₄	[Cat.]= 0,2 g/L [TC]= 5 mg/L, pH 6	96	60	[31]
rGO	[Cat.]= 0,02 g/L, [TC]= 5 mg/L pH 6,7	95	40	[136]
OBC-Fe ₃ O ₄	[Cat.]= 0,4 g/L, [TC]= 10 mg/L, pH 3	92,3	60	[112]
Ag doped BiFeO ₃	[Cat.]= 0,3 g/L, [TC]= 10 mg/L, pH 4,5	91	60	[105]
UVC lamp	[Cat.]= 0 g/L, [TC]= 5 mg/L, pH 7	98,4	150	[157]
MIL- 88A/CoFe ₂ O ₄	[Cat.]= 0,25 g/L [TC]= 10 mg/L, pH 6,8	90	60	[137]
Fe ₃ O ₄ @CNT	[Cat.]= 0,4 g/L [TC]= 8 mg/L,	98,1	40	[88]

Chất xúc tác	Điều kiện thí nghiệm	Hiệu suất (%)	Thời gian (phút)	TLTK
	pH 7			
ZrO ₂ /MnFe ₂ O ₄	[Cat.]= 0,2 g/L [TC]= 20 mg/L,	85,2	120	[91]
	pH 7,1			
CoM/rGO	[Cat.]= 0,2 g/L [TC]= 10 mg/L,	97,18	60	Nghiên cứu này
	pH 7			

3.5.8.6. Động học quá trình phân hủy kháng sinh TC

Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng quá trình phân hủy TC thông qua phương pháp kích hoạt PS tuân theo mô hình giả động học bậc hai (Hình 3.31a–c). Hệ số tương quan (R^2) nằm trong khoảng 0,889–0,969; trong khi hằng số tốc độ phản ứng (k) giảm khi nồng độ TC ban đầu tăng. Cụ thể, hằng số tốc độ đạt 0,365 L. mg⁻¹.phút⁻¹ ở nồng độ TC 5 mg/L và giảm xuống còn 0,003 L. mg⁻¹.phút⁻¹ ở nồng độ 25 mg/L. Mặc dù hằng số tốc độ ở 5 mg/L cao hơn so với 10 mg/L, nồng độ 10 mg/L được lựa chọn làm điều kiện tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo, do sự khác biệt về hằng số tốc độ phản ứng giữa hai nồng độ này là không nhiều.



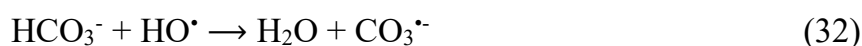


Hình 3.31. Kết quả mô hình giả động học bậc không (a), bậc một (b) và bậc hai (c).

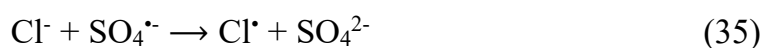
3.5.8.7. Ảnh hưởng của các ion trong dung dịch

Để đánh giá ảnh hưởng của các anion đồng thời đối với quá trình phân hủy TC, một loạt thí nghiệm đã được thực hiện sử dụng dung dịch muối natri 0,05 M chứa các anion khác nhau (HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). Các thí nghiệm được tiến hành ở pH 7,0 với nồng độ PS = 0,75 g/L, [xúc tác] = 0,2 g/L và [TC] = 10 mg/L. Như trình bày trong Hình 3.32, sự hiện diện của các anion này làm giảm hiệu suất phân hủy TC, cụ thể từ 97,18% (không có ion) xuống còn 80,13%; 88,89%; 92,08% và 86,54% khi có mặt HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

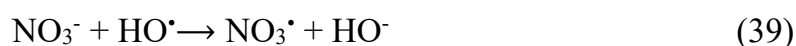
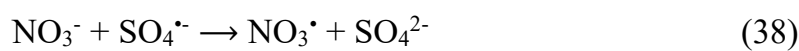
Trong số các ion, HCO_3^- cho thấy khả năng ức chế mạnh nhất đối với quá trình phân hủy TC bằng phương pháp kích hoạt PS. Hiệu ứng này có thể được giải thích bởi hai cơ chế chính: (i) HCO_3^- phản ứng với các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và $\text{HO}^{\bullet}$, chuyển hóa chúng thành các gốc $\text{CO}_3^{\bullet-}$, vốn có thể oxi hóa thấp hơn so với các gốc ban đầu. Quá trình này làm giảm nồng độ các gốc oxi hóa mạnh trong dung dịch, từ đó làm giảm tốc độ và hiệu quả phân hủy TC (Pt. 32–34) [148]; (ii) sự bổ sung HCO_3^- làm tăng pH ban đầu của dung dịch, từ đó ảnh hưởng đến sự phân bố và khả năng phản ứng của gốc phản ứng trong quá trình phân hủy [171].



Cl^- cũng cho thấy ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình phân hủy TC. Nguyên nhân có thể được giải thích thông qua hai cơ chế chính. Thứ nhất, ở nồng độ Cl^- cao, các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ phản ứng với Cl^- để hình thành các gốc clo phản ứng (Reactive Chlorine Species – RCS), (Pt. 35–37). Những RCS này có thể oxi hóa thấp hơn so với gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$, do đó khả năng phân hủy TC giảm đáng kể [39]. Thứ hai, sự tồn tại đồng thời của $\text{HO}^{\cdot}$ và RCS dẫn đến hiện tượng dập tắt lẫn nhau giữa các gốc tự do này. Quá trình dập tắt này làm giảm nồng độ các gốc oxi hóa mạnh có sẵn trong hệ, từ đó càng làm ức chế hiệu quả phân hủy TC [171]. Như vậy, Cl^- không chỉ làm giảm trực tiếp hoạt tính của các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mà còn gây ra các tương tác phụ làm giảm tổng khả năng oxi hóa trong hệ thống, dẫn đến hiệu suất phân hủy TC thấp hơn so với điều kiện không có Cl^- .

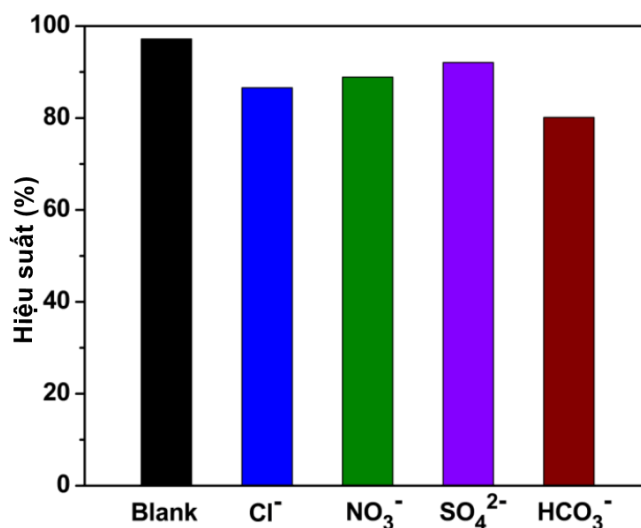


Ảnh hưởng của NO_3^- lên quá trình phân hủy TC được đánh giá là tương đối nhỏ, chủ yếu do khả năng phản ứng thấp của ion này [53]. Tuy nhiên, trong thí nghiệm vẫn quan sát thấy một sự giảm hiệu quả nhẹ. Hiệu ứng này có thể được giải thích bởi việc NO_3^- tương tác với các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$ sinh ra trong hệ thống, dẫn đến hình thành các gốc $\text{NO}_3^{\cdot}$ (Pt. 38–39). Những gốc $\text{NO}_3^{\cdot}$ này có thể oxi hóa thấp hơn so với các gốc ban đầu, do đó làm giảm một phần khả năng phân hủy TC [93]. Như vậy, mặc dù tác động của NO_3^- không đáng kể so với các anion khác như HCO_3^- hay Cl^- , nhưng sự hình thành các gốc ít phản ứng vẫn góp phần làm giảm nhẹ hiệu suất của quá trình phân hủy.



Cuối cùng, SO_4^{2-} được xác định là có ảnh hưởng ít nhất đối với quá trình phân hủy TC, chủ yếu bởi khả năng phản ứng trực tiếp với các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ của nó là không đáng kể [46]. Tuy nhiên, trong các thí nghiệm vẫn ghi nhận một sự giảm nhẹ trong hiệu suất loại bỏ TC. Hiệu ứng này có thể được giải thích bởi nồng độ SO_4^{2-} cao làm

giảm thế oxi hóa-khử của cặp $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$, từ đó cản trở quá trình kích hoạt PS một cách hiệu quả [167]. Như vậy, mặc dù SO_4^{2-} ít ảnh hưởng trực tiếp đến các gốc oxi hóa mạnh, sự thay đổi cân bằng điện hóa trong hệ vẫn góp phần làm giảm nhẹ khả năng phân hủy TC.

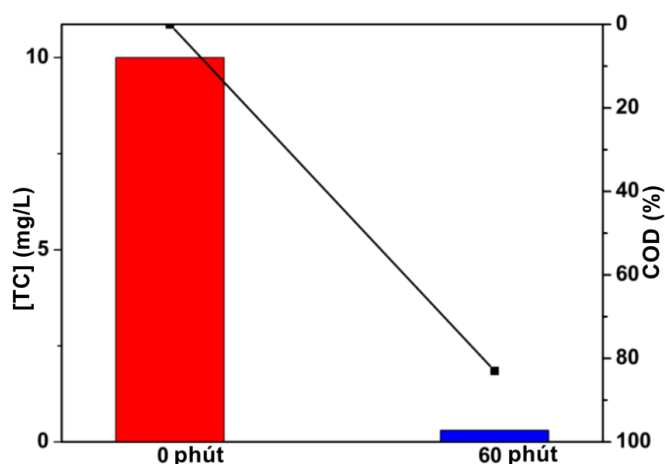


Hình 3.32. Ảnh hưởng của các ion tới quá trình xử lý TC.

3.5.8.8. Kết quả phân tích COD của quá trình phân hủy TC

Nhu cầu oxi hóa học (COD) được xem là một trong những chỉ số quan trọng hàng đầu để đánh giá mức độ khoáng hóa của các phương pháp xử lý, đặc biệt là trong nghiên cứu xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ tồn tại trong môi trường nước. Việc theo dõi sự thay đổi của COD cho phép xác định mức độ mà các hợp chất hữu cơ phức tạp đã được phân hủy thành các sản phẩm vô cơ đơn giản và ít độc hại hơn, chẳng hạn như CO_2 và H_2O . Trong nghiên cứu này, COD của dung dịch TC đã được đo trước và sau phản ứng dưới các điều kiện tối ưu nhằm đánh giá quá trình khoáng hóa (Hình 3.33). Kết quả cho thấy rằng, sau 60 phút xử lý, hiệu quả loại bỏ COD đạt tới 83,20%, trong khi hiệu quả phân hủy quang xúc tác được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis lại đạt mức 97,18%. Sự khác biệt này phản ánh rằng phần lớn TC đã bị phân hủy cấu trúc hóa học, và có khoảng 83,20% trong số đó được khoáng hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O ; phần còn lại, khoảng 13,98%; đã được chuyển hóa thành các hợp chất trung gian trong quá trình phản ứng. Những kết quả này chỉ ra rằng hệ vật liệu CoM/rGO, khi kết hợp với phương pháp kích hoạt PS,

không chỉ có khả năng thúc đẩy quá trình phân hủy nhanh các chất ô nhiễm hữu cơ mà còn đạt hiệu quả cao trong việc khoáng hóa, biến đổi các chất hữu cơ ban đầu thành các sản phẩm vô cơ bền vững, ít độc hại hơn. Điều này khẳng định tiềm năng lớn của hệ vật liệu việc ứng dụng trong xử lý các nguồn nước ô nhiễm.



Hình 3.33. Kết quả phân tích COD của quá trình phân hủy TC tại thời điểm $t = 0$ phút và 60 phút (biểu đồ cột minh họa nồng độ TC, tương ứng với trục bên trái, điểm tương ứng hiệu suất phân hủy TC, được tính toán từ giá trị COD, tương ứng với trục bên phải).

3.5.8.9. Các chất trung gian được hình thành trong quá trình phân hủy TC

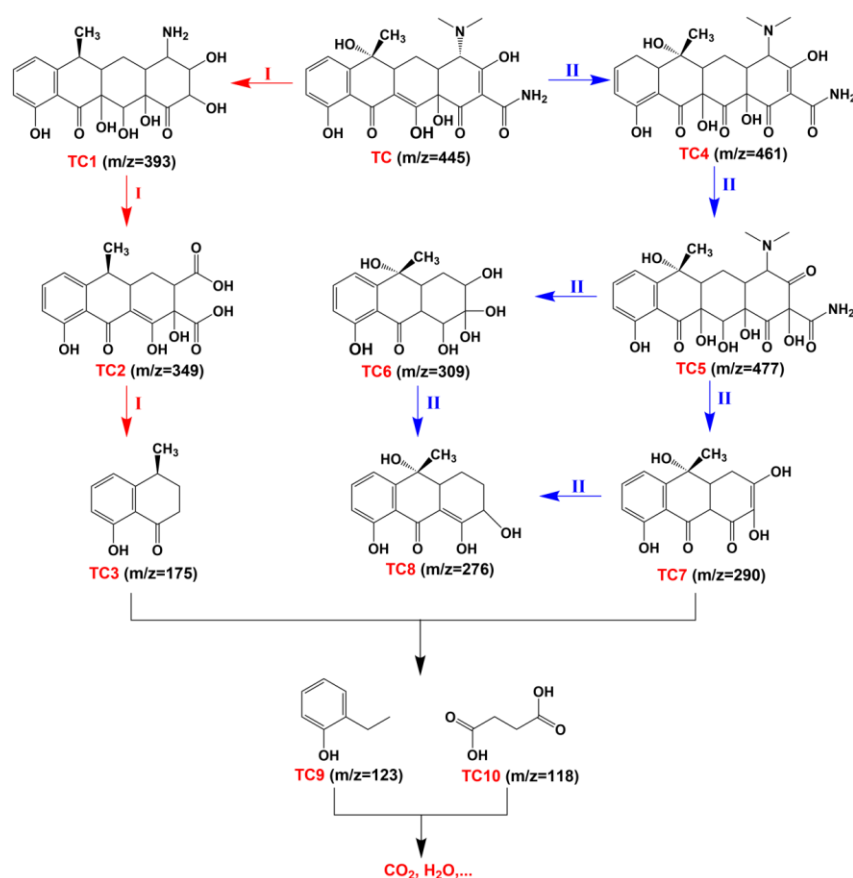
Để xác định, làm rõ sự hình thành các hợp chất trung gian và chứng minh khả năng khoáng hóa từng bước của hệ vật liệu CoM/rGO trong quá trình phân hủy TC bằng phương pháp kích hoạt PS, nghiên cứu đã tiến hành phân tích bằng kỹ thuật LC-MS và trình bày trong Hình 3.34. Quá trình phân hủy TC có thể theo hai con đường:

Theo con đường 1, TC ban đầu trải qua quá trình khử methyl và khử amin, loại bỏ các nhóm thế methyl ($-\text{CH}_3$) và amin ($-\text{NH}_2$), dẫn đến sự hình thành chất trung gian TC1 ($m/z = 393$). Sau đó, TC1 tiếp tục trải qua quá trình khử hydroxyl kết hợp với oxi hóa mở vòng, gây ra sự phá vỡ từng phần cấu trúc vòng thơm và hình thành TC2 ($m/z = 349$). Khi TC2 tiếp tục bị phân cắt mạnh mẽ, hệ thống vòng chính trong cấu trúc phân tử bị phá vỡ nghiêm trọng và nhiều nhóm chức năng bị loại bỏ, dẫn đến sự hình thành TC3 ($m/z = 175$), là một phân tử có kích thước nhỏ hơn, cấu trúc đơn giản hơn và tính bền vững kém hơn so với TC ban đầu.

Theo con đường 2, TC chủ yếu chịu sự tấn công bởi các gốc oxi hóa, làm xuất hiện các nhóm hydroxyl và nhiều nhóm chức năng mới trên cấu trúc vòng, từ đó tạo thành TC4 ($m/z = 461$). Chất trung gian này tiếp tục bị oxi hóa và chức năng hóa, tạo thành TC5 ($m/z = 477$) với mức độ oxi hóa cao hơn. Quá trình phân hủy của TC5 diễn ra phức tạp, bao gồm các phản ứng khử methyl, khử amin và khử amid, loại bỏ lần lượt các nhóm methyl, amin và amid để hình thành TC6 ($m/z = 309$). Tiếp theo, TC6 bị khử methyl và khử hydroxyl làm suy giảm cấu trúc vòng, từ đó hình thành thêm các chất trung gian TC7 ($m/z = 293$) và TC8 ($m/z = 276$). Con đường II cho thấy vai trò quan trọng của quá trình oxi hóa từng bước và chức năng hóa, trước khi dẫn đến sự phá hủy hoàn toàn cấu trúc phân tử.

Mặc dù cơ chế phản ứng trong hai con đường có sự khác biệt, nhưng ở giai đoạn cuối cùng đều tạo ra các sản phẩm trung gian có khối lượng phân tử thấp hơn, đơn giản hơn, điển hình là TC9 ($m/z = 123$) và TC10 ($m/z = 118$). Các sản phẩm này hình thành thông qua quá trình cắt vòng và đơn giản hóa cấu trúc phân tử, cho thấy sự suy giảm đáng kể độ phức tạp hóa học của TC ban đầu. Sau đó, các chất trung gian nhỏ tiếp tục bị oxi hóa hoàn toàn, dẫn đến sự khoáng hóa thành các sản phẩm vô cơ cuối cùng như CO_2 và H_2O và một số hợp chất vô cơ khác.

Con đường I chủ yếu liên quan đến các phản ứng khử amin, loại bỏ nhóm thế và cắt bỏ các nhóm chức năng, từ đó dẫn đến sự phá vỡ dần dần cấu trúc phân tử. Ngược lại, con đường II được đặc trưng bởi các phản ứng oxi hóa và quá trình chuyển đổi cấu trúc, trong đó nhiều nhóm hydroxyl và nhóm chức năng mới được hình thành trước khi xảy ra sự phân cắt vòng. Hai con đường này thể hiện những cơ chế khác nhau của quá trình phân hủy TC, phản ánh sự đa dạng trong cách thức mà các gốc oxi hóa tấn công và biến đổi phân tử ban đầu.



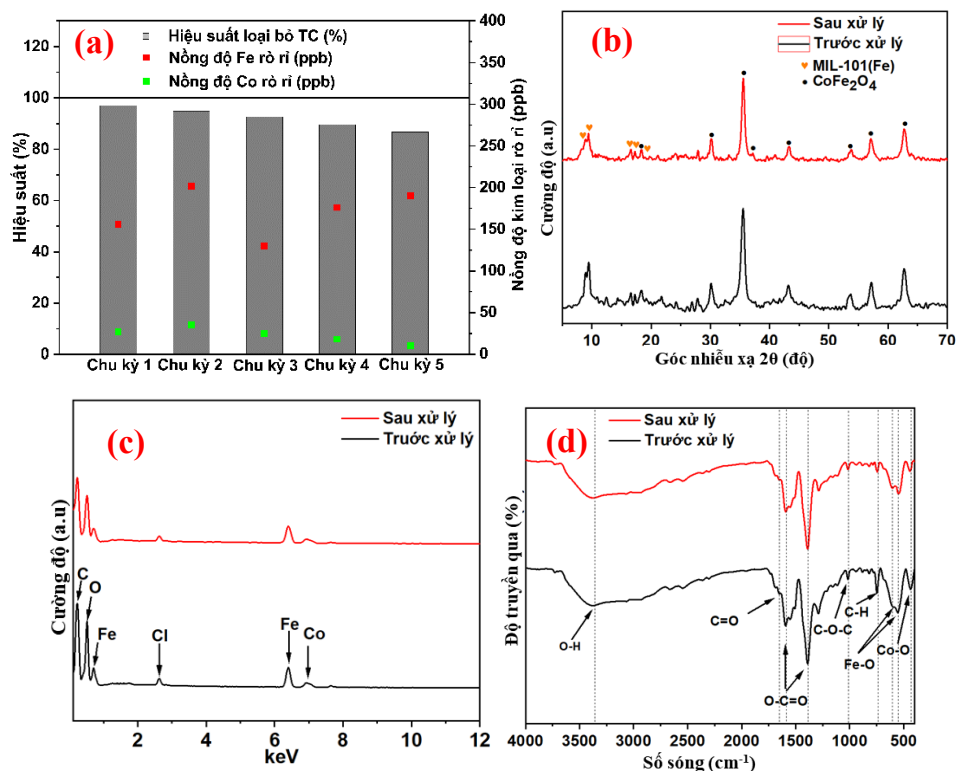
Hình 3.34. Các chất trung gian được hình thành trong quá trình phân hủy TC.

3.5.8.10. Khả năng tái sinh, tái sử dụng của vật liệu

Để đánh giá tính ổn định và khả năng ứng dụng thực tiễn của vật liệu CoM/rGO trong xử lý nước thải, các thí nghiệm tái sử dụng đã được tiến hành nhằm khảo sát hiệu quả phân hủy TC qua năm chu kỳ liên tiếp. Sau mỗi chu kỳ, vật liệu xúc tác được tái sinh bằng cách rửa với dung dịch ethanol 90% và nước DI, sau đó dễ dàng thu hồi bằng nam châm. Các thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện phản ứng đồng nhất nhằm đảm bảo tính so sánh, cụ thể: [Xúc tác] = 0,2 g/L, [TC] = 10 mg/L, [PS] = 0,75 g/L và pH 7,0. Kết quả cho thấy sau năm chu kỳ tái sinh, vật liệu vẫn duy trì được hiệu suất 86,62% (Hình 3.35a). Điều này khẳng định CoM/rGO không chỉ có hoạt tính xúc tác cao trong lần sử dụng đầu mà còn thể hiện tính ổn định và duy trì được hiệu suất đáng kể trong quá trình tái sử dụng. Các kết quả này cho thấy vật liệu có tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy.

Phân tích cấu trúc của vật liệu CoM/rGO sau quá trình tái sinh đã được thực hiện bằng các phương pháp XRD, FT-IR và EDX nhằm đánh giá độ bền hóa học cũng như tính ổn định cấu trúc sau quá trình xử lý. Kết quả nhiễu xạ tia X -XRD (Hình 3.35b) cho thấy các đỉnh đặc trưng của vật liệu hầu như không có sự dịch chuyển hoặc suy giảm cường độ rõ rệt sau năm chu kỳ tái sử dụng. Điều này chứng minh rằng cấu trúc tinh thể của CoM/rGO vẫn được duy trì ổn định, hạn chế hiện tượng sụp đổ khung mạng thường gặp ở nhiều vật liệu MOF sau khi tiếp xúc lâu dài trong môi trường phản ứng. Đồng thời, kết quả phân tích năng lượng tán xạ tia X-EDX (Hình 3.34c) xác nhận thành phần nguyên tố của vật liệu, bao gồm Co, Fe, C, Cl và O vẫn được duy trì. Đặc biệt, không ghi nhận sự xuất hiện của các nguyên tố lạ, chứng tỏ vật liệu không bị nhiễm tạp chất từ dung dịch phản ứng, qua đó thể hiện khả năng ổn định hóa học cao. Ngoài ra, phân tích phổ hồng ngoại FT-IR (Hình 3.34d) cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng, trong đó có các dao động kéo dài của liên kết Co–O, Fe–O và nhóm carbonyl C=O. Sự bảo toàn các tín hiệu phổ này sau nhiều chu kỳ chứng tỏ rằng các nhóm chức quan trọng trên bề mặt vật liệu không bị phá hủy hoặc biến đổi đáng kể, qua đó duy trì được hoạt tính xúc tác. Những kết quả này đồng nhất với hiệu suất phân hủy ổn định quan sát được trong các thí nghiệm tái sử dụng, cho thấy CoM/rGO không chỉ giữ vững cấu trúc tinh thể mà còn duy trì hoạt tính xúc tác. Điều này đặc biệt đáng chú ý bởi nhiều loại xúc tác dị thể khác, chẳng hạn như oxit kim loại đơn lẻ hoặc các vật liệu nền carbon thông thường, thường gặp phải tình trạng suy giảm hiệu suất sau vài chu kỳ do sự biến đổi cấu trúc hoặc mất mát hoạt chất. So với các hệ vật liệu này, CoM/rGO thể hiện ưu thế rõ rệt nhờ sự kết hợp đồng thời của CoFe_2O_4 mang tính chất từ mạnh, vừa đóng vai trò là tâm kích hoạt PS để tạo ra các loài oxi hoạt tính, vừa giúp quá trình thu hồi vật liệu được thuận lợi, MIL-101(Fe) với diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc xốp ổn định cung cấp nhiều vị trí hấp phụ cũng như phản ứng, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tiếp xúc giữa chất ô nhiễm, PS và các tâm xúc tác. Đặc biệt, sự hiện diện của rGO đóng vai trò tăng cường, giúp cải thiện đáng kể khả năng dẫn điện và vận chuyển electron, hạn chế sự kết tụ của

các hạt CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe), đồng thời tăng cường độ bền cơ học và sự ổn định cấu trúc của hệ vật liệu.

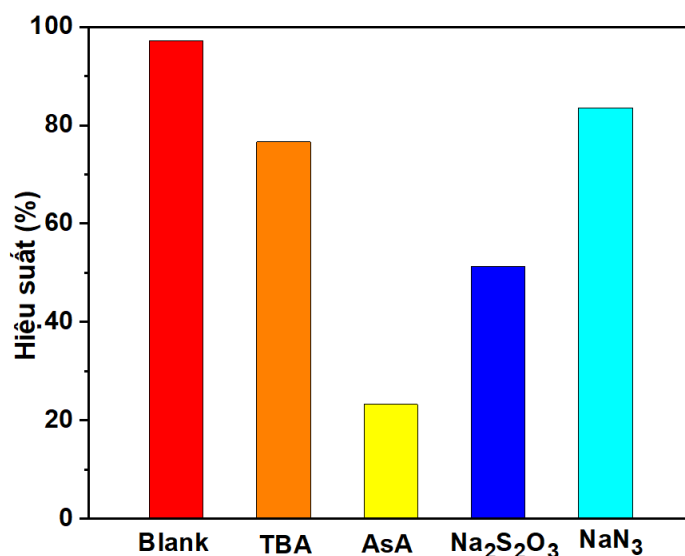


Hình 3.35. Tính ổn định và khả năng tái sinh của hệ vật liệu CoM/rGO (a) và XRD (b), EDX (c), FT-IR (d) của CoM/rGO sau 5 chu kỳ phân hủy TC.

Kết quả kiểm tra sự rò rỉ kim loại (Hình 3.35a) cũng cho thấy một lượng không đáng kể Fe và Co bị rò rỉ khỏi chất xúc tác trong quá trình kích hoạt PS. Nồng độ Co và Fe hòa tan thay đổi từ < giới hạn phát hiện (130 $\mu\text{g/L}$) đến 202 $\mu\text{g/L}$ đối với Fe và từ 10 $\mu\text{g/L}$ đến 35 $\mu\text{g/L}$ đối với Co (Hình 3.35a), thấp hơn đáng kể so với mức giới hạn (500 $\mu\text{g/L}$ đối với Fe) trong quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt của Việt Nam (QCVN 08:2023/BTNMT). Hiện nay, WHO và Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US-EPA) không có giá trị hướng dẫn cho phép đối với nước mặt, nồng độ Co rò rỉ trong nghiên cứu này thấp hơn giá trị hướng dẫn cho phép đối với nước mặt dùng trong sinh hoạt (50 ppb) được áp dụng tại Nam Phi. Những phát hiện này chứng minh rằng vật liệu CoM/rGO sở hữu tính bền về cấu trúc và độ ổn định chức năng tuyệt vời, nhấn mạnh tiềm năng mạnh mẽ của nó cho các ứng dụng xử lý nước thải thực tế và bền vững.

3.5.8.11. Cơ chế phân hủy TC bằng phương pháp kích hoạt PS

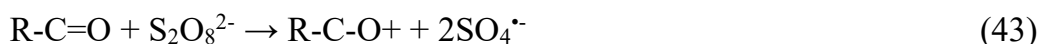
Để làm sáng tỏ cơ chế phân hủy TC và xác định vai trò tương đối của các gốc tự do phản ứng trong hệ CoM/rGO kết hợp với kích hoạt PS, các thí nghiệm bắt gốc đã được tiến hành bằng cách bổ sung các chất ức chế chọn lọc. Cụ thể, TBA được sử dụng để bắt giữ các gốc $\text{HO}^\bullet$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ được sử dụng để bắt giữ gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$, AsA được sử dụng để loại bỏ đồng thời các gốc $\text{O}_2^{\bullet-}$ và $\text{SO}_4^{\bullet-}$, và NaN_3 được bổ sung để bắt oxy đơn ($^1\text{O}_2$). Kết quả thu được (Hình 3.36) cho thấy hiệu quả loại bỏ TC giảm rõ rệt sau khi bổ sung các chất bắt gốc, minh chứng cho vai trò quan trọng của các gốc tự do phản ứng trong quá trình phân hủy. Cụ thể, hiệu suất phân hủy giảm rõ rệt từ 97,18% xuống còn 33,34% khi bổ sung AsA, trong khi việc thêm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ chỉ làm giảm hiệu suất từ 97,18% xuống 51,28%. Những kết quả này cho thấy $\text{SO}_4^{\bullet-}$ là gốc phản ứng chủ yếu, đóng góp khoảng 45,90% vào quá trình phân hủy, trong khi $\text{O}_2^{\bullet-}$ chỉ đóng góp khoảng 12,56%. Hiệu suất giảm từ 97,18% xuống 74,82% với sự hiện diện của TBA cho thấy gốc $\text{HO}^\bullet$ tham gia đáng kể, chiếm khoảng 22,36% vai trò trong phản ứng. Trong khi đó, khi bổ sung NaN_3 , hiệu suất chỉ giảm từ 97,18% xuống 83,66%, tương ứng với khoảng 13,52% đóng góp từ $^1\text{O}_2$. Những phát hiện này khẳng định rằng quá trình phân hủy TC diễn ra nhờ sự có mặt đồng thời của các tác nhân oxy hóa ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}^\bullet$ và $^1\text{O}_2$), trong đó $\text{SO}_4^{\bullet-}$ đóng vai trò chủ yếu, qua đó làm sáng tỏ rõ hơn cơ chế phản ứng phức tạp và tính ưu việt của hệ vật liệu CoM/rGO.



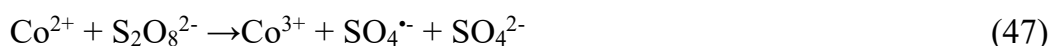
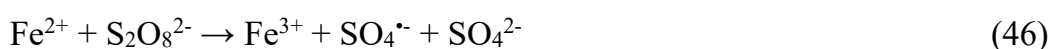
Hình 3.36. Kết quả ảnh hưởng của gốc tự do đến hiệu quả xử lý TC.

Cơ chế đề xuất cho quá trình phân hủy TC bằng hệ vật liệu CoM/rGO kết hợp với kích hoạt PS được mô tả trong các phương trình (40–55) như sau:

i) Thành phần MIL-101(Fe) và rGO trong vật liệu không chỉ đóng vai trò là chất cho điện tử mà còn cung cấp các nhóm chức năng bề mặt cũng như các vị trí khuyết tật. Những vị trí này hoạt động như các tâm xúc tác hiệu quả, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình kích hoạt PS, từ đó sinh ra các gốc tự do phản ứng mạnh tham gia trực tiếp vào cơ chế phân hủy TC.

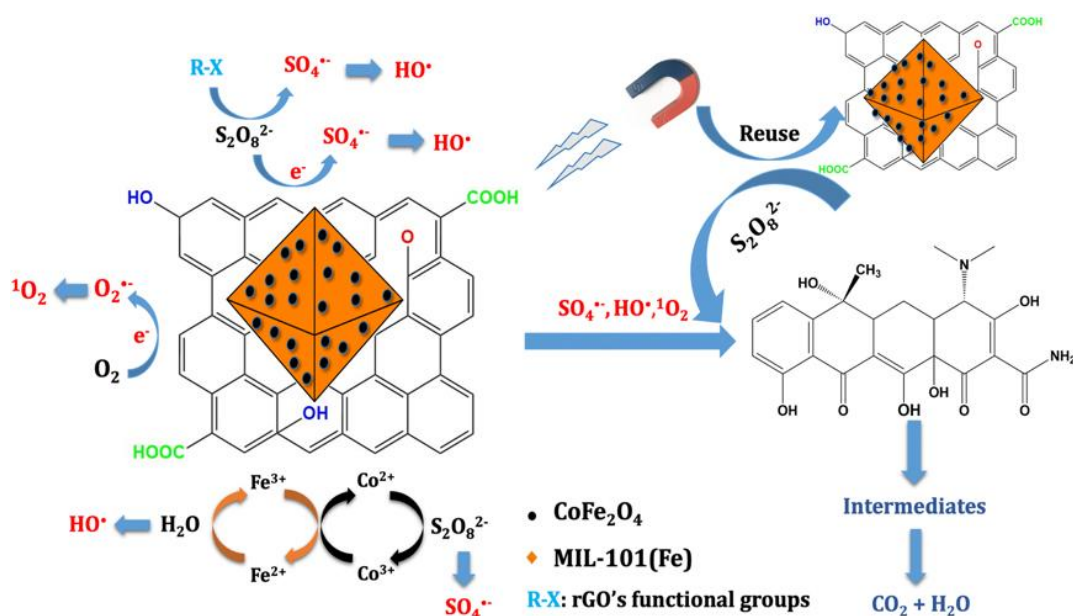
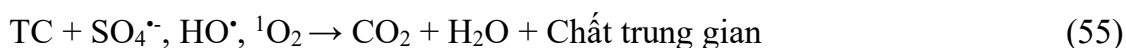


ii) Các ion kim loại chuyển tiếp Fe và Co có mặt trong cấu trúc của MIL-101(Fe) và CoFe_2O_4 tương tác trực tiếp với phân tử PS. Thông qua quá trình trao đổi electron, các ion kim loại ở trạng thái oxi hóa thấp (Fe^{2+} , Co^{2+}) kích hoạt PS để tạo ra các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ có tính oxi hóa mạnh, đồng thời bị oxi hóa lên trạng thái oxi hóa cao hơn (Fe^{3+} , Co^{3+}). Sau đó, các ion kim loại này có thể tiếp tục được tái sinh nhờ các phản ứng khử nội tại trong hệ, tạo nên chu trình xúc tác bền vững. Các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sinh ra sẽ đóng vai trò trung tâm trong việc tấn công và phá vỡ cấu trúc TC.



iii) Trong hệ phản ứng, các ion kim loại Fe và Co, cùng với các gốc tự do mạnh như $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{HO}^{\bullet}$, và $\text{O}_2^{\bullet-}$, tiếp tục tham gia tương tác với các chất khử có mặt trong dung dịch, bao gồm TC, phân tử nước, cũng như các ion Fe^{2+} và Co^{2+} . Các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và $\text{HO}^{\bullet}$ với tính oxi hóa mạnh có thể tấn công trực tiếp vào hệ π liên hợp và các nhóm chức năng của TC, từ đó phá vỡ cấu trúc phân tử và thúc đẩy quá trình phân hủy. Đồng thời, gốc $\text{O}_2^{\bullet-}$ đóng vai trò hỗ trợ, tham gia vào các phản ứng chuỗi, góp phần tái sinh lại các gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và $\text{HO}^{\bullet}$, cũng như khử các ion kim loại từ trạng thái

oxi hóa cao trở về trạng thái thấp ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$). Quá trình này tạo thành một chu trình xúc tác khép kín, giúp duy trì liên tục sự hình thành các gốc tự do phản ứng và nâng cao hiệu quả xử lý TC.



Hình 3.37. Cơ chế quá trình phân hủy TC bằng kích hoạt PS.

3.5.8.12. Xử lý mẫu nước thải thực tế

Để đánh giá một cách toàn diện hơn khả năng ứng dụng thực tiễn của hệ vật liệu quang xúc tác CoM/rGO, nghiên cứu đã tiến hành đánh giá điều kiện thực tế bằng cách thu thập mẫu nước thải bị nhiễm kháng sinh từ một trang trại chăn nuôi lợn tại huyện Chương Mỹ, Hà Nội. Đây là nguồn thải điển hình có chứa hỗn hợp phức tạp các chất hữu cơ, kháng sinh và các ion vô cơ, đại diện cho những thách thức thực tế mà công nghệ xử lý nước phải đối mặt. Mẫu nước thải ban đầu được tiến hành

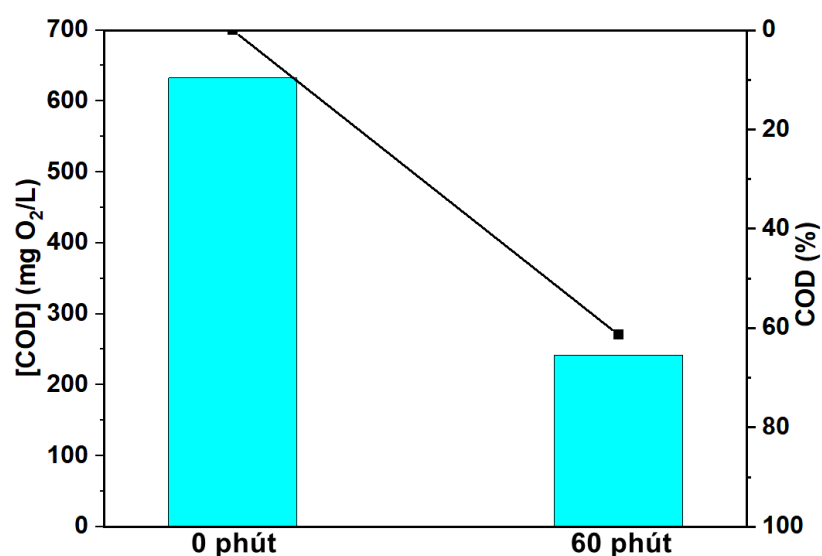
xử lý sơ bộ bằng cách lọc qua giấy lọc định tính, nhằm loại bỏ phần lớn các chất rắn lơ lửng, cặn bẩn và các hạt không tan có mặt trong nước thải, từ đó giảm nhiều trong quá trình phân tích các chỉ tiêu hóa lý. Đồng thời, việc loại bỏ tạp chất thô cũng góp phần đảm bảo tính đồng nhất và ổn định của mẫu, giúp các thí nghiệm đánh giá hiệu quả xử lý diễn ra chính xác.

Sau bước tiền xử lý, mẫu nước được tiến hành phân tích các chỉ tiêu hóa lý cơ bản bao gồm nồng độ các anion chính (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), nồng độ TC và giá trị COD, với kết quả được tóm tắt trong Bảng 3.14. Kết quả này cung cấp cơ sở dữ liệu quan trọng cho việc đánh giá hiệu quả xử lý của hệ vật liệu trong điều kiện thực tế, vốn thường phức tạp hơn nhiều so với các dung dịch mô phỏng trong phòng thí nghiệm.

Bảng 3.14. Kết quả nồng độ ion và COD trong mẫu nước thải chăn nuôi.

	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	COD	TC
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg O_2 /L)	(mg/L)
Mẫu nước	0,18	81,92	223,91	632,86	31,17

Tiếp theo, mẫu nước thải được pha loãng hai lần để đưa nồng độ chất ô nhiễm về mức phù hợp cho thí nghiệm, sau đó được xử lý bằng hệ CoM/rGO trong điều kiện kích hoạt PS với nồng độ [Xúc tác] = 0,2 g/L, [PS] = 0,75 g/L và thời gian phản ứng là 60 phút. Kết quả phân tích quang phổ UV-Vis sau xử lý cho thấy hệ vật liệu đạt hiệu suất phân hủy TC lên tới 70,25%, từ nồng độ ban đầu 31,17 mg/L xuống 9,27 mg/L sau xử lý. Đồng thời, kết quả đo COD cho thấy có 61,36% hàm lượng chất hữu cơ đã được khoáng hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O (Hình 3.38), phản ánh hiệu quả xử lý không chỉ dừng ở việc phân hủy phân tử TC mà còn giảm đáng kể tải lượng hữu cơ trong nước thải.



Hình 3.38. Kết quả xử lý COD của mẫu nước thải chăn nuôi.

Những kết quả này chứng minh rằng hệ quang xúc tác CoM/rGO duy trì được hiệu suất phân hủy cao ngay cả khi xử lý mẫu nước thải có thành phần phức tạp và chứa nhiều tạp chất. Điều này khẳng định tiềm năng ứng dụng mạnh mẽ của hệ thống trong các tình huống thực tế, mở ra triển vọng áp dụng cho xử lý nước thải công nghiệp và nông nghiệp, đặc biệt tại các khu vực chăn nuôi tập trung nơi mà ô nhiễm kháng sinh và chất hữu cơ đang là vấn đề môi trường cấp bách.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Quá trình thực hiện các nội dung nghiên cứu của luận án đã thu được những kết luận chính như sau:

1. Đã tổng hợp thành công các vật liệu xúc tác CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), CoM ở các điều kiện khác nhau (tỷ lệ thành phần, thời gian và nhiệt độ) và CoM/rGO.
 - Các hạt nano CoFe_2O_4 có dạng hình cầu và tạo thành các cụm hạt do lực hút từ tính đặc trưng của vật liệu spinel ferrit, trong khi vật liệu MIL-101(Fe) có cấu trúc dạng hình thoi. Các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) tổng hợp được đều có độ tinh khiết cao.
 - Đã tổng hợp thành công vật liệu CoM ở các điều kiện khác nhau như nhiệt độ, thời gian và tỷ lệ thành phần giữa CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe). Các kết quả cho thấy, nhiệt độ 110 °C, thời gian 20 giờ, và tỷ lệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}=1:1$ (về khối lượng) là điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu CoM. Tại các điều kiện tối ưu này, vật liệu CoM cho phép tạo được nhiều gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$ nhất.
 - Đã tổng hợp thành công vật liệu ba thành phần CoM/rGO trên nền vật liệu CoM được tổng hợp ở điều kiện tối ưu (110 °C, trong 20 giờ, và tỷ lệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}=1:1$ về khối lượng), GO=3%.
2. Đã đánh giá, so sánh được hiệu quả xử lý dư lượng kháng sinh TC trong nước bằng quá trình kích hoạt PS sử dụng các vật liệu xúc tác đã chế tạo.
 - Các kết quả cho thấy, các vật liệu đơn CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe) cho hiệu quả xử lý TC lần lượt là 63,21%; 82,31% sau 60 phút phản ứng ở điều kiện tối ưu ($[\text{PS}] = 1 \text{ g/L}$, pH 7,0, $[\text{TC}] = 10 \text{ mg/L}$, liều lượng xúc tác = 0,2 g/L).
 - Khi ghép hai vật liệu CoFe_2O_4 với MIL-101(Fe) để tạo thành vật liệu CoM, hiệu ứng cộng hưởng cho phép tăng cường hiệu quả xử lý lên 1,09 đến 1,44 lần so với các vật liệu đơn CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe). Trong khi vật liệu ba thành phần CoM/rGO cho phép tăng hiệu quả xử lý TC từ 1,20 đến 1,54 lần so với các vật liệu đơn CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe). Điều này cho thấy hiệu ứng cộng

hưởng giữa CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO đã cho phép tăng hiệu quả xúc tác của hệ CoM/rGO, thể hiện vai trò quan trọng của các tấm rGO.

3. Đã nghiên cứu quá trình xử lý TC trong nước bằng vật liệu xúc tác ba thành phần CoM/rGO.
 - Các kết quả thu được cho thấy, quá trình xử lý TC bằng phản ứng kích hoạt PS xúc tác bởi CoM/rGO phụ thuộc vào nhiều yếu tố như pH, thời gian phản ứng, liều lượng xúc tác, nồng độ PS, và nồng độ TC ban đầu. Tại điều kiện tối ưu (pH 7,0; [xúc tác] = 0,2 g/L, [PS] = 1,0 g/L), gần như 100% TC có nồng độ 10 mg/L bị phân huỷ.
 - Quá trình phân huỷ TC chủ yếu do tác động của các gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$ sinh ra do các tâm $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Quá trình phân huỷ TC chủ yếu diễn ra theo con đường hai con đường chính: i) Phản ứng khử amin, loại bỏ nhóm thế và cắt bỏ các nhóm chức năng, từ đó dẫn đến sự phá vỡ dần dần cấu trúc phân tử, và ii) Phản ứng oxi hóa và quá trình chuyển đổi cấu trúc, trong đó nhiều nhóm hydroxyl và nhóm chức năng mới được hình thành, trong khi quá trình phân huỷ TC tuân theo phương trình động học bậc 2, với hằng số tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ chất ô nhiễm, và nằm trong khoảng $0,365 - 0,003 \text{ L. mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$.
4. Đã đánh giá được khả năng thu hồi, tái sinh, tái sử dụng hệ xúc tác CoM/rGO đã phát triển được. Vật liệu CoM/rGO dễ dàng được thu hồi bằng nam châm, tái sinh bằng cách rửa bằng dung dịch cồn 90% và nước cất. Sau 5 vòng thu hồi, tái sử dụng, vật liệu CoM/rGO vẫn duy trì hiệu quả xử lý đạt 86,62%; với thành phần và cấu trúc gần như không đổi so với ban đầu. Kết quả phân tích nhả thải Fe và Co trong dung dịch cho thấy nồng độ Co và Fe hòa tan là rất nhỏ, nằm trong khoảng từ < giới hạn phát hiện (130 $\mu\text{g/L}$) đến 202 $\mu\text{g/L}$ đối với Fe và từ 10 $\mu\text{g/L}$ đến 35 $\mu\text{g/L}$ đối với Co, thấp hơn đáng kể so với mức giới hạn (500 $\mu\text{g/L}$ đối với Fe) trong quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt của Việt Nam (QCVN 08:2023/BTNMT) và tổ chức y tế thế giới (WHO).

5. Đã đánh giá được khả năng ứng dụng xử lý nước thải thực tế. Hầu hết chất ô nhiễm bị khoáng hoá thành CO_2 và nước (83,20%), trong khi có 13,98% bị oxi hoá thành các chất trung gian. Nước thải chăn nuôi có nồng độ COD ban đầu là 632,86 mg/L, sau quá trình xử lý nước bằng quá trình kích hoạt persulfate thì có 61,36% bị khoáng hoá, tức khoảng 390 mg/L COD bị phân huỷ. Để nước thải sau xử lý đạt được QCVN đối với nước mặt, cần tăng nồng độ PS hoặc tăng thời gian xử lý.

Kiến nghị

Một số hướng nghiên cứu sau đây cần được triển khai để có thể đánh giá tổng thể hiệu quả của kỹ thuật PS trong xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ, trong đó có dư lượng kháng sinh.

- Đánh giá độc tính của các chất trung gian tạo ra trong quá trình xử lý.
- Xây dựng hệ pilot để xử lý nước thải thực tế từ quá trình chăn nuôi và nước thải bệnh viện.
- Đánh giá hiệu quả kinh tế và môi trường khi so sánh với các kỹ thuật AOP khác.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Là công trình đầu tiên tổng hợp thành công hệ vật liệu tổ hợp ba thành phần CoM/rGO có hiệu quả xúc tác cao trong quá trình kích hoạt PS, dựa trên cơ sở là vật liệu hai thành phần CoM (CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe)) đã được tối ưu hóa về tỷ lệ thành phần, nhiệt độ và thời gian tổng hợp.
2. Đã chứng minh rằng việc tích hợp đồng thời CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO tạo ra hiệu ứng cộng hưởng, làm tăng đáng kể hiệu suất xúc tác của vật liệu CoM/rGO trong xử lý tetracycline (TC) thông qua việc đánh giá hiệu suất xử lý TC trong dung dịch và đóng góp của các tác nhân oxi hoạt động sinh ra trong quá trình kích hoạt PS; đồng thời, vật liệu này cũng thể hiện khả năng thu hồi, tái sử dụng ổn định với hiệu suất xử lý cao, độ rò rỉ kim loại không đáng kể, có thể ứng dụng thuận lợi trong xử lý nước thải thực tế.
3. Đã chứng minh được cơ chế, động học và con đường phân huỷ TC bởi quá trình kích hoạt PS với chất xúc tác dị thể ba thành phần CoM/rGO.

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

Các công trình công bố có trong luận án:

1. Boosting tetracycline degradation by integrating MIL-88A (Fe) with CoFe_2O_4 persulfate activators. Environmental Technology & Innovation, 33, 103502. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103502> (IF = 7.2, Q1).
2. Influence of synthesis conditions on crystal structure and catalytic performance of CoFe_2O_4 nanoparticles for tetracycline degradation by persulfate activation process. VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology. 9, 2025, 1-13. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5921>

Các công trình công bố liên quan đến luận án:

1. Synergistic effect for the degradation of tetracycline by rGO- Co_3O_4 assisted persulfate activation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 153, 110005. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110005>. (IF = 4.3, Q1).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Phương Liên (2022), “Thực trạng sử dụng kháng sinh trong điều trị nội trú tại trung tâm y tế huyện Yên Dũng, tỉnh Bắc Giang năm 2020”, *Tạp Chí Y học Việt Nam* Tập 509(1), tr. 158-161.
2. Phạm Trung Thế, Hồ Thị Thanh Vân (2025), “Đánh giá khả năng xử lý chất kháng sinh Tetracycline trong nước bằng than hoạt tính được tổng hợp từ cây lục bình”, *Tạp chí Môi trường* Tập 8, tr. 94-99.
3. Trần Thị Mai Hưng, Trần Hoàng Huy, Dương Thị Hồng, Nguyễn Trần Hiền, Lương Minh Tân, Nguyễn Thị Lan Phương, Nguyễn Thị Minh, Hồ Hoàng Dung, Nguyễn Thị Lan Anh, Đặng Đức Anh (2021), “Kiến thức, thực hành về sử dụng kháng sinh của bệnh nhân tại trạm y tế xã của một số vùng miền Việt Nam năm 2018 - 2019”. *Tạp Chí Y học Dự phòng* Tập 30(10), tr. 84-94.
4. Abonyi M.N., Obi C.C., Nwabanne J.T. (2025), “Degradation of organic pollutants in wastewater using MOF-based catalysts: A review”, *Next Materials* Vol. 8, pp. 100696.
5. Ahmed H.R., Kayani K.F. (2024), "A comparative review of Fenton-like processes and advanced oxidation processes for Methylene Blue degradation", *Inorganic Chemistry Communications* Vol 170, pp. 113467.
6. Ahmed M.M., Barbati S., Doumenq P., Chiron S. (2012), “Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination”, *Chemical Engineering Journal* Vol. 197, pp. 440-447.
7. Ahmed S.K., Hussein S., Qurbani K., Ibrahim R.H., Fareeq A., Mahmood K.A., Mohamed M.G. (2024), “Antimicrobial resistance: Impacts, challenges, and future prospects”. *Journal of Medicine, Surgery, and Public Health* Vol. 2, pp. 100081.
8. Al-Dhabi N.A., Esmail G.A., Valan Arasu M. (2020), "Effective degradation of tetracycline by manganese peroxidase producing *Bacillus velezensis* strain Al-

- Dhabi 140 from Saudi Arabia using fibrous-bed reactor", *Chemosphere* Vol. 268, pp. 128726.
9. Arya K., Kumar A., Kataria R. (2025), "Recent advances in MOF-based composites for the detection and adsorptive removal of Pb (II) ions in aqueous phase", *Materials Today Sustainability* Vol. 29, pp. 101057.
 10. Aus der Beek T., Weber F.A., Bergmann A., Hickmann S., Ebert I., Hein A., Küster A. (2016), "Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives", *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 35, pp. 823–835.
 11. 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* Vol. 26(1), pp. 544-558.
 12. Azanu D., Styryshave B., Darko G., Weisser J.J., Abaidoo R.C. (2018), "Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana", *Science of The Total Environment* Vol. 622–623, pp. 293–305.
 13. Baek S.H., Yun J., Lee S.H., Lee H.W., Kwon Y., Park K.R., Song Y., Kim B.S., Kwak R., Hwang H., Jeong D.W. (2024), "Real-time analysis and prediction method of ion concentration using the effect of O-H stretching bands in aqueous solutions based on ATR-FTIR spectroscopy", *RSC Advances* Vol. 14, pp. 20073–20080.
 14. Bagherzadeh E., Zebarjad S.M., Hosseini H.R.M. (2018), "Morphology Modification of the Iron Fumarate MIL-88A Metal–Organic Framework Using Formic Acid and Acetic Acid as Modulators", *European Journal of Inorganic Chemistry* Vol. 2018(18), pp.1909-1915.
 15. Bai Y., Ruan X., Xie X., Yan Z. (2019), "Antibiotic resistome profile based on metagenomics in raw surface drinking water source and the influence of environmental factor: a case study in Huaihe River Basin, China", *Environmental Pollution* Vol. 248, pp. 438–447.

16. Belkheiri D., Fourcade F., Geneste F., Floner D., Aït-Amar H., Amrane A. (2015), "Combined process for removal of tetracycline antibiotic–Coupling pre-treatment with a nickel-modified graphite felt electrode and a biological treatment", *International Biodeterioration & Biodegradation* Vol. 103, 147-153.
17. Bi H., Liu C., Li J., Tan J. (2022), "Insights into the visible-light-driving MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ materials-activated persulfate system for efficient hydrochloride water purification", *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 306, pp. 122741.
18. Borhan A.I., Ghercă D., Iordan A.R., Palamaru M.N. (2023), "2-Classification and types of ferrites", *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials* pp. 17-34.
19. Browne A.J., Chipeta M.G., Haines-Woodhouse G., Kumaran E.P.A., Hamadani B.H.K., Zaraa S., Henry N.J., Deshpande A., Reiner R.C., Day N.P.J., Lopez A.D., Dunachie S., Moore C.E., Stergachis A., Hay S.I., Dolecek C. (2021), "Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000-2018: a spatial modelling study", *The Lancet Planetary Health* Vol. 5, pp. e893-e904.
20. Bu Q., Wang B., Huang J., Deng S., Yu G. (2013), "Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 262, pp. 189-211.
21. Bui Xuan Thanh, Chen, S. S., Nguyen Phuoc Dan, Cao Ngoc Dan Thanh, Vo Thi Dieu Hien, Nguyen Thanh Tin, Nguyen Thanh Binh. (2019), "Hospital wastewater treatment by sponge membrane bioreactor coupled with ozonation process", *Chemosphere* Vol. 230, pp. 377-383.
22. Cai C., Kang S., Xie X., Liao C., Duan X., Dionysiou D.D. (2020), "Efficient degradation of bisphenol A in water by heterogeneous activation of peroxymonosulfate using highly active cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 399, pp. 122979.
23. Cao Z., Zuo C. (2020), "Direct synthesis of magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles as recyclable photo-Fenton catalysts for removing organic dyes", *ACS Omega* Vol. 5(35), pp. 22614–22620.

24. Chaibakhsh N., Moradi-Shoeili Z. (2019), "Enzyme mimetic activities of spinel substituted nanoferrites (MFe_2O_4): a review of synthesis, mechanism and potential applications", *Materials Science and Engineering: C* Vol. 99, pp. 1424-1447.
25. Chakravorty A., Roy S. (2024), "A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials", *Sustainable Chemistry for the Environment* Vol. 8, pp. 100155
26. Chen F., Huang X.T., Bai C.W., Zhang Z.Q., Duan P.J., Sun Y.J., Chen X.J., Zhang B.B., Zhang, Y.S. (2024), "Advancements in heterogeneous activation of persulfates: Exploring mechanisms, challenges in organic wastewater treatment, and innovative solutions", *Chemical Engineering Journal* Vol 481, pp. 148789.
27. Chen J., Yang Y., Liu Y., Tang M., Wang R., Zhang C., Jiang J., Jia C. (2019), "Bacterial community shift in response to a deep municipal tail wastewater treatment system", *Bioresource Technology* Vol. 281, 195-201.
28. Chin K.W., Tiong H.L.M., Luang-In V., Ma N.L. (2023), "An overview of antibiotic and antibiotic resistance", *Environmental Advances* Vol. 11, pp. 100331.
29. Cui F., Deng Q., Sun L. (2015), "Prussian blue modified metal-organic framework MIL-101 (Fe) with intrinsic peroxidase-like catalytic activity as a colorimetric biosensing platform", *Royal Society of Chemistry* Vol. 5, pp. 98215–98221.
30. Daglar H., Altintas C., Erucar I., Heidari G., Zare E.N., Moradi O., Srivastava V., Iftekhara S., Keskin S., Sillanpää M. (2022), "Metal-organic framework-based materials for the abatement of air pollution and decontamination of wastewater", *Chemosphere* Vol. 303, pp. 135082.
31. Dang Viet Cuong, Tran Dinh Trinh, Phan Anh Tuan, Pham Ngoc Khanh (2021), "Synergistic effect for the degradation of tetracycline by rGO- Co_3O_4 assisted

- persulfate activation", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 153, pp. 110005.
32. Deng H., Grunder S., Cordova K.E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A.C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O’Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J.F., Yaghi O.M. (2012), “Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks” *Science* Vol. 336(6084), pp. 1018-1023.
 33. Ding H., Hu J. (2021), “The optimal method for peroxydisulfate quenching: A comparison of commonly used reductants”, *Chemosphere* Vol. 262, pp. 128000.
 34. Dong H., Chi W., Gao A., Xie T., Gao B. (2021), "Electrochemical degradation of tetracycline using a Ti/Ta₂O₅-IrO₂ anode: performance, kinetics, and degradation mechanism", *Materials* Vol. 14(15), pp. 4325.
 35. Du C., Zhang Y., Zhang Z., Song D., Cao J., Yu H., Yu G., Zhou L., Su Y., Lv Y., Zhu H., Deng F. (2022), “Highly efficient removal of oxytetracycline using activated magnetic MIL-101 (Fe)/ γ -Fe₂O₃ heterojunction catalyst”, *Journal of Environmental Management* Vol. 317, pp. 115327.
 36. Elder F.C., Pascoe B., Wells S., Sheppard S.K., Snape J., Gaze W.H., Feil E.J., Kasprzyk-Hordern B. (2022), "Stereoselective metabolism of chloramphenicol by bacteria isolated from wastewater, and the importance of stereochemistry in environmental risk assessments for antibiotics", *Water Research* Vol. 217, pp. 118415.
 37. Elshabrawy W.O., Zaki M.E., Kamel M.F. (2017), "Genetic and phenotypic study of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* among patients and health care workers in Mansoura University Hospital, Egypt", *Iranian Journal of Microbiology* Vol. 9(2), pp. 82.
 38. European Centre for Disease Prevention and Control (ECDC) (2019), “Antimicrobial consumption in the EU/EEA: Annual epidemiological report for 2018,” *ECDC Reports*, pp. 1–24.

39. Fan Y., Ji Y., Kong D., Lu J., Zhou Q. (2015), "Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 300, pp. 39–47.
40. Farha O.K., Eryazici I., Jeong N.C., Hauser B.G., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Nguyen S.B.T., Yazaydin A.Ö., Hupp, J.T. (2012), "Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 134(36), pp. 15016-15021.
41. Fenton H.J.H. (1894), "Oxidation of tartaric acid in presence of iron", *Journal of the Chemical Society, Transactions* Vol. 65, pp. 899–910.
42. Fletcher A.J., Thomas K.M., Rosseinsky M.J. (2005), "Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties", *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 178(8), pp. 2491-2510.
43. Furukawa H., Go Y.B., Ko N., Park Y.K., Uribe-Romo F.J., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M. (2011), "Isorecticular expansion of metal–organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals", *Inorganic chemistry* Vol. 50(18), pp. 9147-9152.
44. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M. (2010), "Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks", *Science* Vol. 329(5990), pp. 424-428.
45. Gao Q., Sheng Q., Zhang S., Tang Y. (2025), "Recent trends on MIL-88 (Fe) metal–organic frameworks: synthesis and applications in pollutant removal and detection", *Royal Society of Chemistry* Vol. 15(32), pp. 26184-26200.
46. Gao Y.Q., Gao N.Y., Chu W.H., Zhang Y.F., Zhang J., Yin D.Q. (2019), "UV-activated persulfate oxidation of sulfamethoxypyridazine: Kinetics, degradation pathways and impact on DBP formation during subsequent chlorination", *Chemical Engineering Journal* Vol. 370, pp. 706–715.
47. Ghasemi H., Mozaffari S., Mousavi S.H., Aghabarari B., Abu-Zahra N. (2021), "Decolorization of wastewater by heterogeneous Fenton reaction using MnO₂-

- Fe₃O₄/CuO hybrid catalysts", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 9(2), pp. 105091.
48. Gómez-Pacheco C.V., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., López-Peñalver J. (2011), "Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation", *Chemical engineering journal* Vol. 178, pp. 115-121.
 49. Gu B., Ye M., Zhou T., Wang Z., Zhang H., Zhu X., Yi J., Hu Q. (2024), "2D MoS₂ nanosheets supported CoFe₂O₄ nanoparticles mediated persulfate activation for antibiotic removal", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 12(3), pp. 112975.
 50. Gündügar K., Semerci F. (2022), "Compositing of MIL-101 (Fe) with reduced graphene oxide and polyaniline for capacitive energy storage", *Materials Chemistry and Physics* Vol. 278, pp. 125641.
 51. Guo C., Chen C., Lu J., Fu D., Yuan C.Z., Wu X.L., Hui K.N., Chen J. (2021), "Stable and recyclable Fe₃C@CN catalyst supported on carbon felt for efficient activation of peroxymonosulfate", *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 599, pp. 219-226.
 52. Guo R., Xi B., Guo C., Liu W., Lv N., Xu J. (2022), "Comprehensive insight into heterogeneous persulfate activation for environmental pollutants degradation: approaches and mechanism", *Environmental Functional Materials* Vol. 1(3), pp. 239-252.
 53. Guo W., Zhao Q., Du J., Wang H., Li X., Ren N. (2020), "Enhanced removal of sulfadiazine by sulfidated ZVI activated persulfate process: Performance, mechanisms and degradation pathways", *Chemical Engineering Journal* Vol. 388, pp. 124303.
 54. Haddad M.F., Abdullah B.A., AlObeidi H.A., Saadi A.M., Haddad M.F. (2024), "Antibiotic classification, mechanisms, and indications: A review", *International Journal of Medical and All Body Health Research* Vol. 5(3), pp. 39-46.

55. Hamzehzadeh A., Fazlzadeh M., Rahmani K. (2017), "Efficiency of nano/Persulfate process (nZVI/PS) in removing Metronidazole from aqueous solution", *Journal of Environmental Health Engineering* Vol. 4, pp. 307–320.
56. Han Q.F., Zhao S., Zhang X.R., Wang X.L., Song C., Wang S.G. (2020), "Distribution, combined pollution and risk assessment of antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding the Yellow Sea, North China", *Environment International* Vol. 138, pp. 105551.
57. Hassani A., Eghbali P., Mahdipour F., Waclawek S., Lin K.Y.A., Ghanbari F. (2023), "Insights into the synergistic role of photocatalytic activation of peroxymonosulfate by UVA-LED irradiation over CoFe₂O₄-rGO nanocomposite towards effective Bisphenol A degradation: Performance, mineralization, and activation mechanism", *Chemical Engineering Journal* Vol. 453, pp. 139556.
58. Hidayat R., Wahyuningsih S., Ramelan A.H. (2020), "Simple synthesis of rGO (reduced graphene oxide) by thermal reduction of GO (graphene oxide)", *In IOP conference series: materials science and engineering* Vol. 858(1), pp. 012009.
59. Hou G., Hao X., Zhang R., Wang J., Liu R., Liu C. (2016), "Tetracycline removal and effect on the formation and degradation of extracellular polymeric substances and volatile fatty acids in the process of hydrogen fermentation", *Bioresource Technology* Vol. 212, pp. 20–25.
60. Hu P., Long M. (2016), "Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 181, pp. 103-117.
61. Hu Y., Zhang T., Jiang L., Luo Y., Yao S., Zhang D., Lin K., Cui C. (2019), "Occurrence and reduction of antibiotic resistance genes in conventional and advanced drinking water treatment processes", *Science of the Total Environment* Vol. 669, pp. 777–784.

62. Huang S., Yu J., Li C., Zhu Q., Zhang Y., Lichtfouse E., Marmier N. (2022), "The effect review of various biological, physical and chemical methods on the removal of antibiotics", *Water* Vol. 14(19), pp. 3138.
63. Jia Y., Li H., Duan L., Gao Q., Zhang H., Li S., Li M. (2024), "Activation of persulfate by β -PDI/MIL-101(Fe) photocatalyst under visible light toward efficient degradation of sulfamethoxazole" *Chemical Engineering Journal* Vol. 481, pp. 148588.
64. Jiang E., Liu X., Che H., Liu C., Dong H., Che G. (2018), "Visible-light-driven Ag/Bi₃O₄Cl nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline", *Royal Society of Chemistry* Vol. 8(65), pp. 37200-37207.
65. Jiang H.Z., Huang Z.H., Wang L., Guo Z.Y., Zhang P., Wang J., Ji Z.Y. (2025), "The choice of treatment of antibiotic wastewater by sulfate radical-based advanced oxidation processes: Peroxymonosulfate (PMS) or peroxydisulfate (PDS)", *Chemical Engineering Science* Vol 320 pp. 122629.
66. Jiang Y., Ran J., Mao K., Yang X., Zhong L., Yang C., Zhang H. (2022), "Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments", *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 236, pp. 113464.
67. Jiang, L., Wei, Z., Ding, Y., Ma, Y., Fu, X., Sun, J., Ma M., Zhu W., Wang, J. (2022), "In-situ synthesis of self-standing cobalt-doped nickel sulfide nanoarray as a recyclable and integrated catalyst for peroxymonosulfate activation", *Applied Catalysis B: Environment and Energy* Vol. 307, pp. 121184.
68. Jonidi Jafari A., Kakavandi B., Jaafarzadeh N., Rezaei Kalantary R., Ahmadi M., Akbar Babaei A. (2017), "Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 45, pp. 323–333.
69. Karthik V., Thirunavukkarasu A., Nithya R., Janani P., Evelin J.A., Bhuvaneshwari S., Teresa M.L.A. (2025), "Adsorptive Removal of Antibiotics

- from Wastewater: A Critical Review of Challenges and Research Gaps”, *Sustainable Chemistry One World* Vol. 8, pp. 100107.
70. Khodadadi M., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T., Allahresani A., Mahvi A.H. (2018), "Synthesis and characterizations of FeNi₃@SiO₂@TiO₂ nanocomposite and its application in photocatalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater", *Journal of Molecular Liquids* Vol. 255, pp. 224–232.
 71. Kholdeeva O.A., Skobelev I.Y., Ivanchikova I.D., Kovalenko K.A., Fedin V.P., Sorokin A.B. (2014), “Hydrocarbon oxidation over Fe-and Cr-containing metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101—a comparative study”, *Catalysis Today* Vol. 238, pp. 54-61.
 72. Kirankumar V.S., Sumathi S. (2020), “A review on photodegradation of organic pollutants using spinel oxide”, *Materials Today Chemistry* Vol. 18, pp. 100355.
 73. Kleim E.Y., Van Boeckel T.P., Martinez E.M., Pant S., Gandra S., Levin S.A., Goossens H., Laxminarayan R. (2018), "Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* Vol. 115, pp. E3463-E3470.
 74. Kovalakova P., Cizmas L., McDonald T.J., Marsalek B., Feng M., Sharma V.K. (2020), "Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review", *Chemosphere* Vol. 251, pp. 126351.
 75. Lahsoun M., Boutayeb H., Zerouali K., Belabbes H., El Mdaghri N. (2007), "Prévalence et état de sensibilité aux antibiotiques d'*Acinetobacter baumannii* dans un CHU marocain", *Médecine et Maladies Infectieuses* Vol. 37, pp. 828–831.
 76. Larson A., Hartinger S.M., Riveros M., Salmon-Mulanovich G., Hattendorf J., Verastegui H., Huaylinos M.L., Mausezahl D. (2019), "Antibiotic-resistant *Escherichia coli* in drinking water samples from Rural Andean Households in

- Cajamarca, Peru", *The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* Vol. 100, pp. 1363–1368.
77. Le Thu Hien, Tran Dinh Trinh, Nghiem Long Duc (2023), "A novel tertiary magnetic $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{rGO}$ nanocomposite catalyst for photodegrading organic contaminants by visible light", *Science of the Total Environment* Vol. 891, pp. 164358
 78. Leng Y., Bao J., Chang G., Zheng H., Li X., Du J., Snow D., Li X. (2016), "Biotransformation of tetracycline by a novel bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* DT1", *Journal of hazardous materials* Vol. 318, pp. 125-133.
 79. Li C., Xu X., Mo H., Liu M. (2025), "Metal-organic-framework (MOF)-derived $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{LaFeO}_3$ as a fenton-like catalyst for antibiotic wastewater treatment: Adsorption-assisted oxidation reaction mechanism enhances the peroxymonosulfate utilization and trace tetracycline removal", *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 1036, pp. 182124.
 80. Li D., Zhang S., Li S., Tang J., Hua T., Li F. (2023), "Mechanism of the application of single-atom catalyst-activated PMS/PDS to the degradation of organic pollutants in water environment: A review", *Journal of Cleaner Production* Vol. 397, pp. 136468.
 81. Li J., Ren Y., Ji F., Lai B. (2017), "Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with CuFe_2O_4 magnetic nano-particles", *Chemical Engineering Journal* Vol. 324, pp. 63-73.
 82. Li J., Xu M., Yao G., Lai B. (2018), "Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe_2O_4 activated peroxymonosulfate (PMS) process: kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation", *Chemical Engineering Journal* Vol. 348, pp. 1012-1024.
 83. Li N., Ho K.W.K., Ying G.G., Deng W.J. (2017), "Veterinary antibiotics in food, drinking water, and the urine of preschool children in Hong Kong", *Environment International* Vol. 108, pp. 246–252.

84. Li S., Zhang T., Zheng H., Dong X., Leong Y.K., Chang J.S. (2024), "Advances and challenges in the removal of organic pollutants via sulfate radical-based advanced oxidation processes by Fe-based metal-organic frameworks: A review", *Science of the Total Environment* Vol. 926, pp. 171885.
85. Li X., Guo W., Liu Z., Wang R., Liu H. (2017), "Quinone-modified NH₂-MIL-101(Fe) composite as a redox mediator for improved degradation of bisphenol A", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 324, pp. 665–672.
86. Li Z., Sun Y., Liu D., Yi M., Chang F., Li H., Du Y. (2022), "A review of sulfate radical-based and singlet oxygen-based advanced oxidation technologies: recent advances and prospects", *Catalysts* Vol. 12(10), pp. 1092.
87. Lin K.A., Yang M.T., Lin, J.T., Du Y. (2018), "Cobalt ferrite nanoparticles supported on electrospun carbon fiber as a magnetic heterogeneous catalyst for activating peroxymonosulfate", *Chemosphere*, Vol. 208, pp. 502–511.
88. Liu B., Song W., Zhang W., Zhang X., Pan S., Wu H., Sun Y., Xu Y. (2021), "Fe₃O₄@CNT as a high-effective and steady chainmail catalyst for tetracycline degradation with peroxydisulfate activation: Performance and mechanism", *Separation and Purification Technology* Vol. 273, pp. 118705.
89. Liu H., Xu G., Li G. (2021), "Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline", *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 587, pp. 271–278.
90. Liu M., Gao Y., Wang Y., Li Y., Zou D. (2022), "Status and opportunities in the treatment of tetracyclines from aquatic environments by metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-based composites", *Materials Today Chemistry* Vol. 26, pp. 101209.
91. Liu Z., Gao Z., Wu Q. (2021), "Activation of persulfate by magnetic zirconium-doped manganese ferrite for efficient degradation of tetracycline", *Chemical Engineering Journal* Vol. 423, pp. 130283.

92. Liu Z., He W., Zhang Q., Shapour H., Bakhtari M.F. (2021), "Preparation of a GO/MIL-101(Fe) composite for the removal of methyl orange from aqueous solution", *ACS Omega* Vol. 6(7), pp. 4597–4608.
93. Lu J., Zhou Y., Zhou Y. (2021), "Efficiently activate peroxymonosulfate by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$ for rapid degradation of sulfonamides", *Chemical Engineering Journal* Vol. 422, pp. 130126.
94. Lu S., You S., Hu J., Li X., Li L. (2024), "Magnetic $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ZIF-67}$ nanocomposites with high activation of peroxymonosulfate for the degradation of tetracycline hydrochloride in wastewater", *Royal Society of Chemistry* Vol. 14(11), pp. 7528-75.
95. Ma Q., Nengzi L.C., Zhang X., Zhao Z., Cheng X. (2020), "Enhanced activation of persulfate by $\text{AC}@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin", *Separation and Purification Technology* Vol. 233, pp. 115978.
96. Mahhouti Z., El Moussaoui H., Mahfoud T., Hamedoun M., El Marssi M., Lahmar A., El Kenz A., Benyoussef A. (2019), "Chemical synthesis and magnetic properties of monodisperse cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* Vol. 30, pp. 14913–14922.
97. Mathew D.S., Juang R.S. (2007), "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions", *Chemical Engineering Journal* Vol. 129(1–3), pp. 51-65.
98. Mei X., Meng X., Wu F. (2015), "Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* Vol. 68, pp. 81-86.
99. Mitrenga S., Popp J., Becker A., Hartmann M., Ertugrul H., Sartison D., Deutsch S., Meemken D., Kreienbrock L., Hille K. (2020), "Veterinary drug administration in German veal calves: an exploratory study on retrospective data", *Preventive Veterinary Medicine* Vol. 183, pp. 105131.
100. Moazeni M., Ebrahimpour K., Etebari M., Bedia J., Lin K.Y.A., Ebrahimi A. (2022), "Cobalt ferrite/MIL-101(Fe)/graphene oxide heterostructures coupled

- with peroxymonosulfate for triclosan degradation”, *Journal of Water Process Engineering* Vol. 50, pp. e103214.
101. Murray C.J., Ikuta K.S., Sharara F., Swetschinski L., Aguilar G.R., Gray A., Tasak N. (2022), "Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis", *The Lancet* Vol. 399(10325), pp. 629-655.
 102. Oh W.D., Dong Z., Lim T.T. (2016), “Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects”, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 194, pp. 169-201.
 103. Oh W.D., Lim T.T. (2019), "Design and application of heterogeneous catalysts as peroxydisulfate activator for organics removal: an overview", *Chemical Engineering Journal* Vol. 358, pp. 110-133.
 104. Organization U.W.H. (2019), "UN, global health agencies sound alarm on drugresistant infections; new recommendations to reduce ‘staggering number’ of future deaths", *UN News-Global perspective Human stories* Vol. 4, pp. 1037471.
 105. Ouyang M., Li X., Xu Q., Tao Z., Yao F., Huang X., Wu Y., Wang D., Yang Q., Chen Z., Pi, Z. (2020), "Heterogeneous activation of persulfate by Ag-doped BiFeO₃ composites for tetracycline degradation", *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 566, pp. 33–45.
 106. Pan X., Yan L., Li C., Qu R., Wang Z. (2017), “Degradation of UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate catalyzed by cobalt ferrite”, *Chemical engineering journal* Vol. 326, pp. 1197-1209.
 107. Pangestu A., Lestari W.W., Wibowo F.R., Larasati L. (2022), “Green electro-synthesized MIL-101(Fe) and its aspirin detoxification performance compared to MOF-808”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* Vol. 32(5), pp. 1828-1839.
 108. Park S., Ruoff R.S. (2009), "Chemical methods for the production of graphenes" *Nature Nanotechnology* Vol. 4(4), pp. 217-224.

109. Parthipan P., Al-Dosary M.A., Al-Ghamdi A.A., Subramania A. (2021), “Eco-friendly synthesis of reduced graphene oxide as sustainable photocatalyst for removal of hazardous organic dyes”, *Journal of King Saud University-Science* Vol. 33(4), pp. 101438.
110. Pervez M.N., He W., Zarra T., Naddeo V., Zhao, Y.P. (2020), "New sustainable approach for the production of Fe₃O₄/graphene oxide-activated persulfate system for dye removal in real wastewater", *Water* Vol. 12, pp. 733–740.
111. Pham T., Forrest K.A., Franz D.M., Space B. (2017), “Experimental and theoretical investigations of the gas adsorption sites in rht-metal–organic frameworks”, *CrystEngComm* Vol. 19(32), pp. 4646-4665.
112. Pi Z., Li X., Wang D., Xu Q., Tao Z., Huang X., Yao F., Wu Y., He L., Yang Q. (2019), "Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: Performance and degradation pathway", *Journal of Cleaner Production* Vol. 235, pp. 1103–1115.
113. Pulicharla R., Brar S.K., Rouissi T., Auger S., Drogui P., Verma M., Surampalli R.Y. (2017), "Degradation of chlortetracycline in wastewater sludge by ultrasonication, Fenton oxidation, and ferro-sonication", *Ultrasonics Sonochemistry* Vol. 34, pp. 332–342.
114. Pulingam T., Parumasivam T., Gazzali M.A., Sulaiman M.A., Chee Y.J., Lakshmanan M., Chin F.C., Sudesh K. (2022), "Antimicrobial resistance: prevalence, economic burden, mechanisms of resistance and strategies to overcome", *European Journal of Pharmaceutical Sciences* Vol. 170, pp. 160103.
115. Qi C., Liu X., Ma J., Lin C., Li X., Zhang H. (2016), “Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants”, *Chemosphere* Vol. 151, pp. 280-288.
116. Qiao D., Li Z., Duan J., He X. (2020), "Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide/ZnO nanocomposites for

- tetracycline contaminants", *Chemical Engineering Journal* Vol. 400, pp. 125952.
117. Rahnema N., Farhadi S., Mahmoudi F. (2025), "Magnetically separable $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructured catalysts for heterogeneous reductive remediation of nitrophenols and organic dyes", *Materials Research Bulletin* Vol. 182, pp. 113133.
 118. Reddy C.V., Reddy K.R., Harish V.A., Shim J., Shankar M.V., Shetti N. P., Aminabhavi T.M. (2020), "Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO_2 reduction and photodegradation of organic dyes", *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 45(13), pp. 7656-7679.
 119. Ren Y., Lin L., Ma J., Yang J., Feng J., Fan Z. (2015), "Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 165, pp. 572-578.
 120. Rueda-Marquez J.J., Levchuk I., Fernández Ibanez P., Sillanpää M. (2020), "A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters", *J. Clean. Prod.* Vol. 258, pp. 120694.
 121. Scaria J., Anupama K.V., Nidheesh P.V. (2021), "Tetracyclines in the environment: an overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management", *Science of the Total Environment* Vol. 771, pp. 145291.
 122. Schmitt M.O., Schneider S., Nelson M.L. (2007), "Novel insight into the protonation–deprotonation equilibria of tetracycline and several derivatives in aqueous solution. II. Analysis of the pH-dependent fluorescence spectra by the SVD technique", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* Vol. 221(2), pp. 235-271.

123. Shao S., Wu X. (2020), "Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: a review", *Critical reviews in biotechnology* Vol. 40(7), pp. 1010-1018.
124. Shen Q., Wang Z., Yu Q., Cheng Y., Liu Z., Zhang T., Zhou S. (2020), "Removal of tetracycline from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues", *Environmental Research* Vol. 183, pp. 109195.
125. Shi W., Fu Y., Sun H., Sun X., Hao C., Guo F., Tang Y. (2022), "Construction of 0D/3D CoFe₂O₄/MIL-101 (Fe) complement each other S-scheme heterojunction for effectively boosted photocatalytic degradation of tetracycline", *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 146, pp. 110140.
126. Shin J., Kim, M., Cirera J., Chen S., Halder G.J., Yersak, T.A., Pasani F., Cohen S.M., Meng, Y.S. (2015), "MIL-101(Fe) as a lithium-ion battery electrode material: a relaxation and intercalation mechanism during lithium insertion", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3(8), pp. 4738-4744.
127. Silerio-Vázquez F.D.J., González-Burciaga L.A., Antileo C., Núñez-Núñez C.M., Proal-Nájera J.B. (2024), "Photocatalytic degradation of antibiotics in water via TiO₂-x: Research needs for technological advancements", *Journal of Hazardous Materials Advances* Vol. 16, pp. 100506.
128. Sing K.S. (1985), "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure and Applied Chemistry* Vol. 57(4), pp. 603-619.
129. Song T., Kang X., Guo C., He Z., Ge M. (2023), "Recent advances in persulfate activation by magnetic ferrite-carbon composites for organic contaminants degradation: Role of carbon materials and environmental application", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 11(1), pp. 109087.

130. Stock N., Biswas S. (2012), "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites", *Chemical reviews* Vol. 112(2), pp. 933-969.
131. Stuyver T., Danovich D., Joy J., Shaik S. (2020), "External electric field effects on chemical structure and reactivity", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* Vol. 10(2), e1438.
132. Thirunavukkarasu A., Nithya R., Sivashankar R. (2021), "Continuous fixed-bed biosorption process: a review", *Chemical Engineering Journal Advances* Vol. 8, pp. 100188.
133. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. (2015), "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry* Vol. 87(9–10), pp. 1051–1069.
134. Topal M., Arslan Topal E.I. (2015), "Occurrence and fate of tetracycline and degradation products in municipal biological wastewater treatment plant and transport of them in surface water", *Environmental Monitoring and Assessment* Vol. 187, pp. 750.
135. Tran Dinh Trinh, Ha Thi My Trinh, Nguyen Thi An Hang, Dang Viet Cuong, Dao Van Duong (2022), "Facile preparation of reduced graphene oxide for removing tetracycline from water: Kinetics and thermodynamics studies", *Separation Science and Technology* Vol. 57(12), pp. 1872–1883.
136. Tran Dinh Trinh, Nguyen Van Noi (2020), "rGO/persulfate metal-free catalytic system for the degradation of tetracycline: effect of reaction parameters", *Materials Research Express* Vol. 7, pp. 075501.
137. Tran Dinh Trinh, Phan Anh Tuan, Pham Tran Bao (2023), "Boosting tetracycline degradation by integrating MIL-88A (Fe) with CoFe₂O₄ persulfate activators", *Environmental Technology & Innovation* Vol. 33, pp. 103502.
138. Tran Dinh Trinh, To Thi Duyen, Le Thu Hien, Dao Quang Thuy, Nghiem Long Duc (2025), "Synthesis of highly effective and easily recoverable MIL-100

- (Fe)/MgFe₂O₄ adsorbent for enhanced antibiotic removal from water”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 147, pp. 149-160.
139. Tran Ngoc Han, Hoang Lan, Nghiem Long Duc, Nguyen Nu My Ha, Ngo Huu Hao, Guo W., Trinh Quang Thang, Mai Nam Hai, Chen H., Nguyen Dinh Duc, Ta Thi Thao, Gin K.Y.H. (2019), "Occurrence and risk assessment of multiple classes of antibiotics in urban canals and lakes in Hanoi, Vietnam", *Science of The Total Environment* Vol. 692, pp. 157–174.
 140. Tran Ngoc Han, Reinhard M., Gin K.Y. (2018), "Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review", *Water Research* Vol.133, pp. 182-207.
 141. Valério A., Wang J., Tong S., Ulson de Souza A.A., Hotza D., Gómez González S.Y. (2020), "Synergetic effect of photocatalysis and ozonation for enhanced tetracycline degradation using highly macroporous photocatalytic supports", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* Vol. 149, pp. 107838.
 142. Van Boeckel T.P., Brower C., Gilbert M., Grenfell B.T., Levin S.A., Robinson T.P., Teillant A., Laxminarayan R. (2015), "Global trends in antimicrobial use in food animals", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* Vol. 112, pp. 5649-5654.
 143. Van Buren J., Cuthbertson A.A., Ocasio D., Sedlak, D.L. (2021), “Ubiquitous production of organosulfates during treatment of organic contaminants with sulfate radicals”, *Environmental science & technology letters* Vol. 8(7), pp. 574-580.
 144. Wang L., Li X., Yang B., Xiao K., Duan H., Zhao H. (2022), “The chemical stability of metal-organic frameworks in water treatments: Fundamentals, effect of water matrix and judging methods”, *Chemical Engineering Journal* Vol. 450, pp. 138215.
 145. Wang Y., Guan Y., Li Y., Li Z., Wan J., Zhang Y., Fu J. (2021), "High adsorption behavior and photoregeneration of modified graphite oxide-titanium

- dioxide nanocomposites for tetracycline removal in water", *Process Safety and Environmental Protection* Vol. 149, pp. 123–134.
146. Wang Z., Chen Q., Zhang J., Dong J., Yan H., Chen C., Feng R. (2019), "Characterization and source identification of tetracycline antibiotics in the drinking water sources of the lower Yangtze River", *Journal of Environmental Management* Vol. 244, pp. 13–22.
 147. Woźniak-Biel A., Bugła-Płoskońska G., Kielsznia A., Korzekwa K., Tobiasz A., Korzeniowska-Kowal A., Wieliczko A. (2017), "High prevalence of resistance to fluoroquinolones and tetracycline *Campylobacter* spp. isolated from poultry in Poland", *Microbial Drug Resistance* Vol. 24, pp. 314–322.
 148. Wu J., Wang B., Blaney L., Peng G., Chen P., Cui Y., Deng S., Wang Y., Huang J., Yu G. (2019), "Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with organo-montmorillonite supported nano-zero valent iron", *Chemical Engineering Journal* Vol. 361, pp. 99–108.
 149. Wu Z., Tong Z., Xie Y., Sun H., Gong X., Qin P., Liang Y., Yuan X., Zou D., Jiang L. (2022), "Efficient degradation of tetracycline by persulfate activation with Fe, Co and O co-doped g-C₃N₄: Performance, mechanism and toxicity", *Chemical Engineering Journal* Vol. 434, pp. 134732.
 150. Xia Q., Wang H., Huang B., Yuan X., Zhang J., Zhang J., Jiang L., Xiong, T., Zeng G. (2019), "State-of-the-Art advances and challenges of iron-based metal organic frameworks from attractive features, synthesis to multifunctional applications", *Small* Vol. 15, pp. 1803088.
 151. Xiang G., Tang Y., Liu Z., Zhu W., Liu H., Wang J., Zhong G., Li J., Wang, X. (2018), "Probing ligand-induced cooperative orbital redistribution that dominates nanoscale molecule–surface interactions with one-unit-thin TiO₂ nanosheets", *Nano letters* Vol. 18(12), pp. 7809-7815.
 152. Xiang W., Wan Y., Zhang X., Tan Z., Xia T., Zheng Y., Gao B. (2020), "Adsorption of tetracycline hydrochloride onto ball-milled biochar: governing factors and mechanisms", *Chemosphere* Vol. 255, pp. 127057.

153. Xiao G., Xu T., Faheem M., Xi Y., Zhou T., Moryani H.T., Bao J., Du J. (2021), "Evolution of singlet oxygen by activating peroxydisulfate and peroxymonosulfate: A review" *International Journal of Environmental Research and Public Health* Vol. 18(7), pp. 3344.
154. Xie X., Wang B., Wang Y., Ni C., Sun X., Du W. (2022), "Spinel structured MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn$) and their composites for microwave absorption: A review" *Chemical Engineering Journal* Vol. 428, pp. 131160.
155. Xiong Z., Jiang Y., Wu Z., Yao G., Lai B. (2021), "Synthesis strategies and emerging mechanisms of metal-organic frameworks for sulfate radical-based advanced oxidation process: A review", *Chemical Engineering Journal* Vol. 421, pp. 127863.
156. Xu L., Zhang H., Xiong P., Zhu Q., Liao C., Jiang G. (2021), "Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review", *Science of the Total Environment* Vol. 753, pp. 141975.
157. Xu M., Deng J., Cai A., Ma X., Li J., Li Q., Li X. (2020), "Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water", *Chemical Engineering Journal* Vol. 384, pp. 123320.
158. Xu M.J., Li J., Yan Y., Zhao X.G., Yan J.F., Zhang Y.H., Lai B., Chen X., Song L.P. (2019), "Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded $CoFe_2O_4$ particles", *Chemical Engineering Journal* Vol. 369, pp. 403–413.
159. Xu, M., Deng, J., Cai, A., Ma, X., Li, J., Li, Q., Li, X. 2020. Comparison of UVC and UVC/persulfate processes for tetracycline removal in water. *Chem. Eng. J.* 384, e123320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123320>.
160. Yaghinirad E., Alizadeh R., Ebadi A., Ekinici D. (2024), "Photocatalytic degradation of linezolid antibiotic from aqueous solution by magnetically separable nanoheterostructure $Fe_3O_4MgAl_2O_4/BiOBr_{0.5}Cl_{0.5}$ synthesized composite catalyst", *Journal of Molecular Liquids* Vol. 403, pp. 124906.

161. Yang J., Lin Y., Yang X., Ng T.B., Ye X., Lin J. (2017), "Degradation of tetracycline by immobilized laccase and the proposed transformation pathway". *Journal of hazardous materials* Vol. 322, pp. 525-531.
162. Yang Y.D., Li H.B., Wang D.S., Shi D.Y., Yang Z.W., Zhou S.Q., Yang D., Chen T.J., Li J.W., Chen J.Y., Jin M. (2024), "Metagenomics of high-altitude groundwater reveal different health risks associated with antibiotic-resistant pathogens and bacterial resistome in the latitudinal gradient", *Water Research* Vol. 262, pp. 122032.
163. Yao Y., Cai Y., Lu F., Wei F., Wang X., Wang S. (2014), "Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants", *Journal of hazardous materials* Vol. 270, pp. 61-70.
164. Yin R., Guo W., Wang H., Du J., Zhou X., Wu Q., Zheng H., Chang J., Ren N. (2018), "Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: performances and mechanisms", *Chemical Engineering Journal* Vol. 335, pp. 145–153.
165. Yuan H., Sun X., Zhang S., Shi W., Guo F. (2024), "Achieving high-efficient photocatalytic persulfate-activated degradation of tetracycline via carbon dots modified MIL-101(Fe) octahedrons", *Chinese Journal of Chemical Engineering* Vol. 66, pp. 298–309.
166. Zhang N., Xue C., Wang K., Fang Z. (2020), "Efficient oxidative degradation of fluconazole by a heterogeneous Fenton process with Cu-V bimetallic catalysts", *Chemical Engineering Journal* Vol. 380, pp. 122516.
167. Zhang T., Yang Y., Li X., Yu H., Wang N., Li H., Du P., Jiang Y., Fan X., Zhou Z. (2020), "Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with nanosized zero-valent copper in combination with ultrasonic irradiation", *Separation and Purification Technology* Vol. 239, 116537.
168. Zhang T., Zhu H., Croue J.P. (2013), "Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in

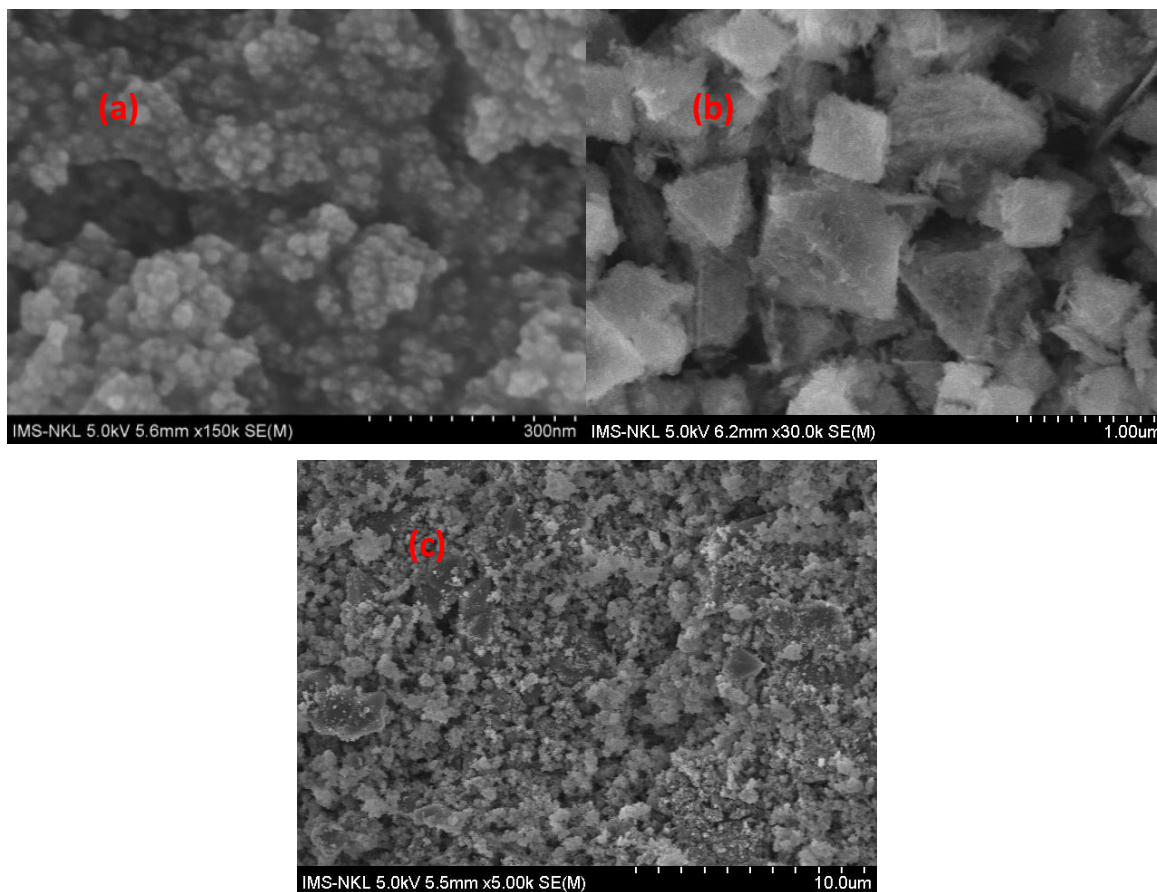
- water: efficiency, stability, and mechanism”, *Environmental science & technology* Vol. 47(6), pp. 2784-2791.
169. Zhang X., Li F., Ren J., Feng H., Hou X., Ma C. (2019), “Synthesis of metal organic framework material MIL-101”, *In IOP conference series: earth and environmental science* Vol. 295(3), pp. 032022.
 170. Zhang X., Li Y., Wu M., Pang Y., Hao Z., Hu M., Qiu R., Chen Z. (2021), "Enhanced adsorption of tetracycline by an iron and manganese oxides loaded biochar: kinetics, mechanism and column adsorption", *Bioresource Technology* Vol. 320, pp. 124264.
 171. Zhang Y., Li L., Pan Z., Zhu Y., Shao Y., Wang Y., Yu K. (2020), "Degradation of sulfamethoxazole by UV/persulfate in different water samples: influential factors, transformation products and toxicity", *Chemical Engineering Journal* Vol. 379, pp. 122354.
 172. Zhao J., Zhang Y., Luo Y., Zheng W., Xu X., Luo F. (2024), “Amorphous metal–organic frameworks: Pioneering frontiers in cancer diagnostics and therapeutics”, *Chemical Engineering Journal* Vol. 492, pp. 152295.
 173. Zhou A.A., Bai J., Hong W., Bai H. (2022), “Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications”, *Carbon* Vol. 191, pp. 301-332.
 174. Zohrabi Y. (2024), “Synthesis and application of magnetic ferrites (MFe_2O_4) in the removal of heavy metals from aqueous solutions: an updated review”, *Materials Science and Engineering: B* Vol. 299, pp. 117024.
 175. Zorainy M.Y.M. (2022), *MIL Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Post-Synthetic Modifications, and Applications*, Thèse de doctorat en génie chimique, Polytechnique Montréal, Canada.

PHỤ LỤC

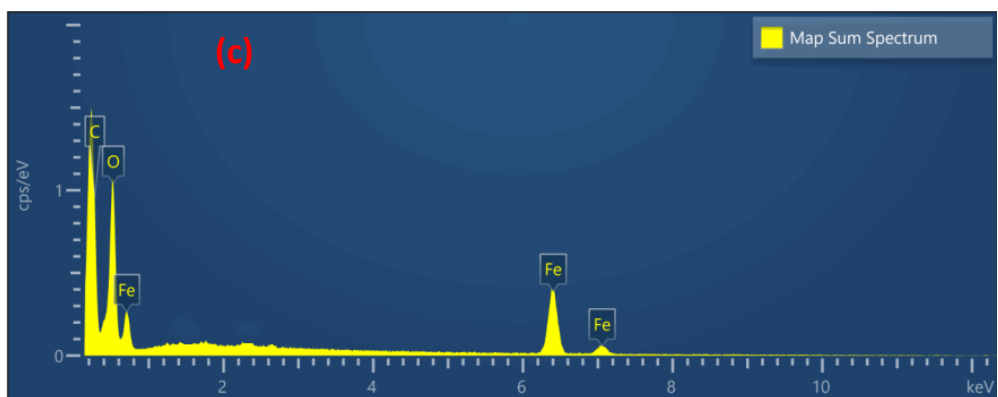
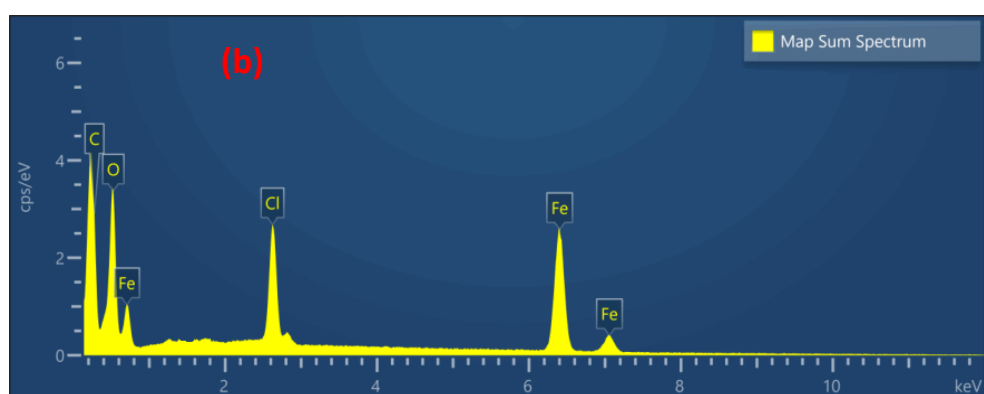
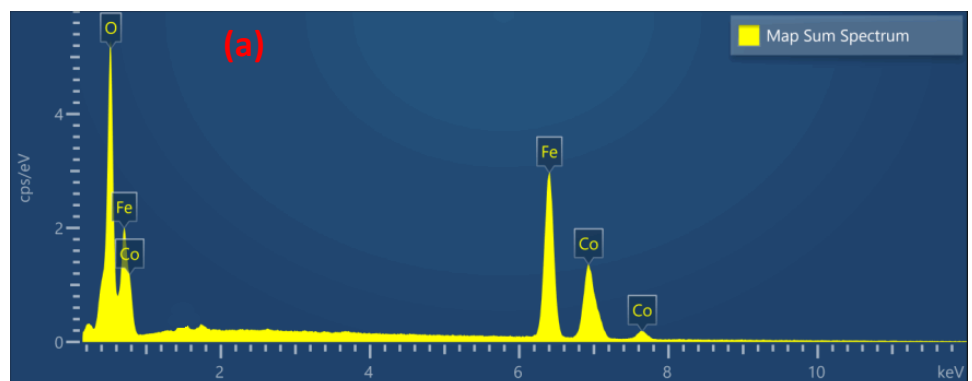
Phụ lục 1. Hiệu suất (%) xử lý TC sau khi bắt gốc của các vật liệu.

Tên vật liệu	C_t/C_0			
	$\text{HO}^\bullet$	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	$^1\text{O}_2$	$\text{O}_2^{\bullet-}$
CoM (1:5)	65,612	46,602	66,872	68,712
CoM (1:3)	68,259	49,669	66,759	71,369
CoM (1:1)	72,191	44,291	71,821	76,500
CoM (3:1)	60,678	33,128	63,578	67,418
CoM (5:1)	55,860	31,060	59,020	61,011
CoM 100 °C-12 h	65,475	41,105	67,865	61,561
CoM 100 °C-16 h	73,008	44,398	77,198	73,336
CoM 100 °C-20 h	72,719	44,479	73,189	70,333
CoM 100 °C-24 h	69,869	44,149	71,489	67,228
CoM 110 °C-12 h	61,710	38,910	66,680	68,847
CoM 110 °C-16 h	71,826	45,206	72,676	72,298
CoM 110 °C-20 h	72,191	44,291	71,821	76,506
CoM 110 °C-24 h	70,492	41,732	71,502	72,238
CoM 120 °C-12 h	71,464	47,194	72,964	68,993
CoM 120 °C-16 h	68,341	45,081	69,591	63,294
CoM 120 °C-20 h	69,895	45,265	74,415	67,180
CoM 120 °C-24 h	67,571	42,511	69,801	64,389
CoM 130 °C-12 h	73,700	45,020	72,930	74,680
CoM 130 °C-16 h	66,484	42,154	70,554	67,444
CoM 130 °C-20 h	57,858	33,178	57,968	60,408
CoM 130 °C-24 h	61,683	36,323	57,313	60,663

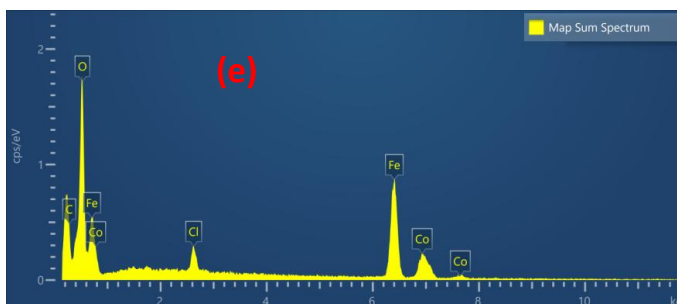
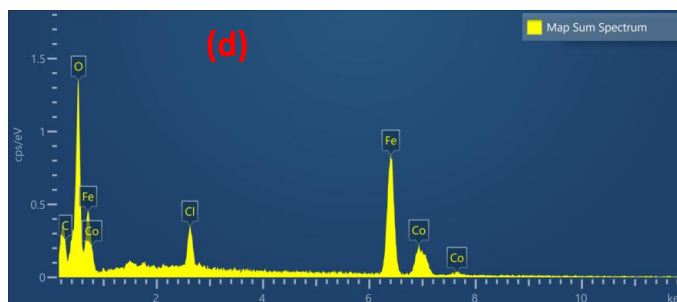
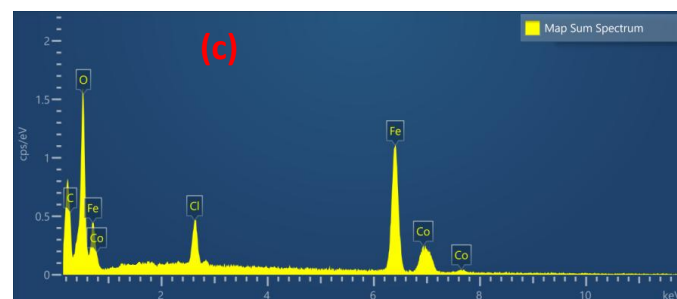
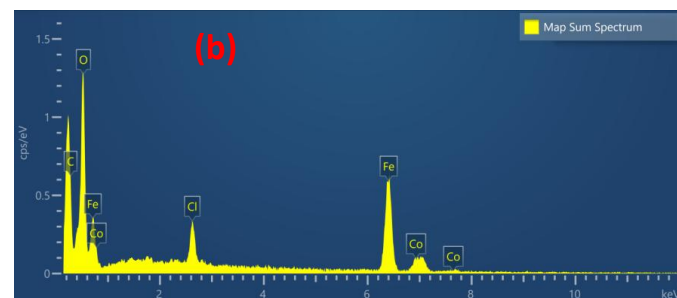
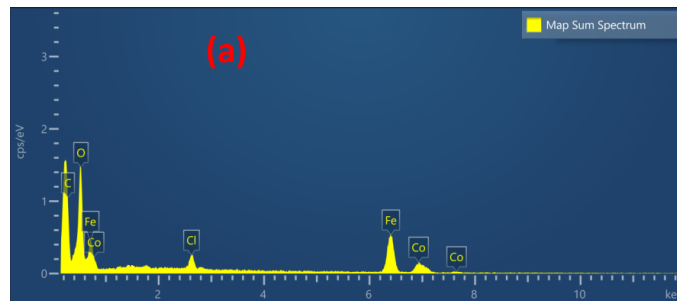
Phụ lục 2. Ảnh SEM của các vật liệu CoFe_2O_4 (a), MIL-101 (Fe) (b) và CoMrGO (c).



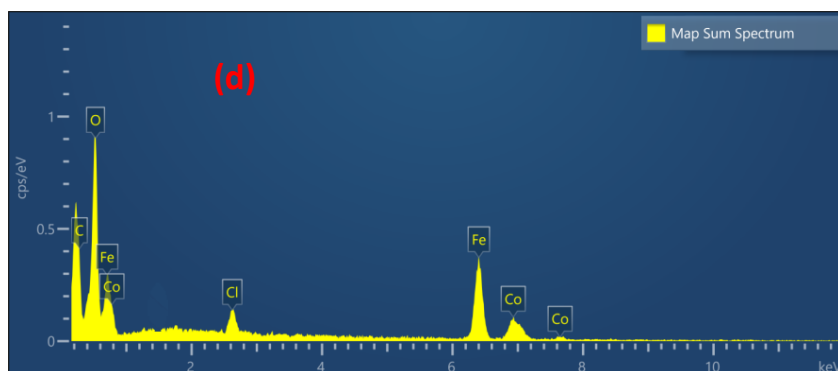
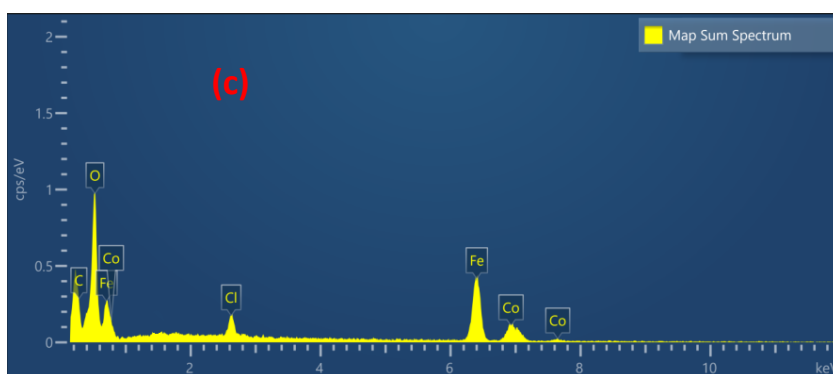
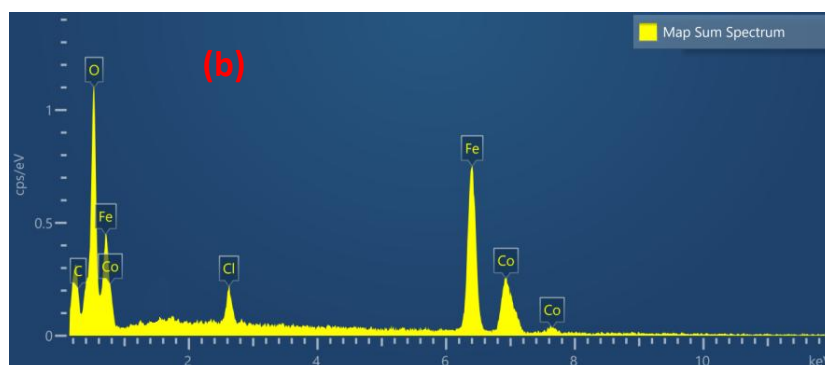
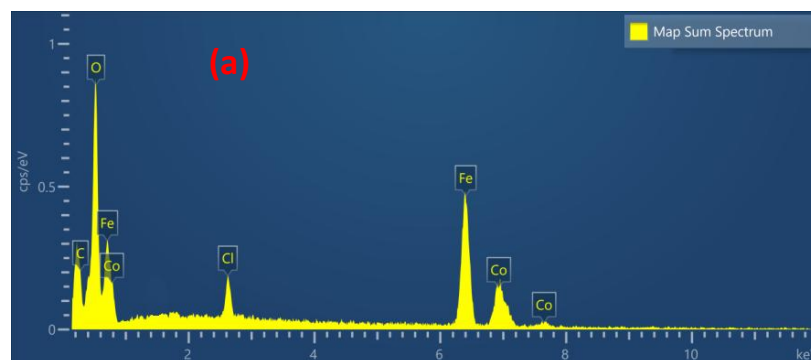
Phụ lục 3. Phổ EDX của vật liệu CoFe_2O_4 (a), MIL-101 (Fe) (b) và MIL-88A (c).



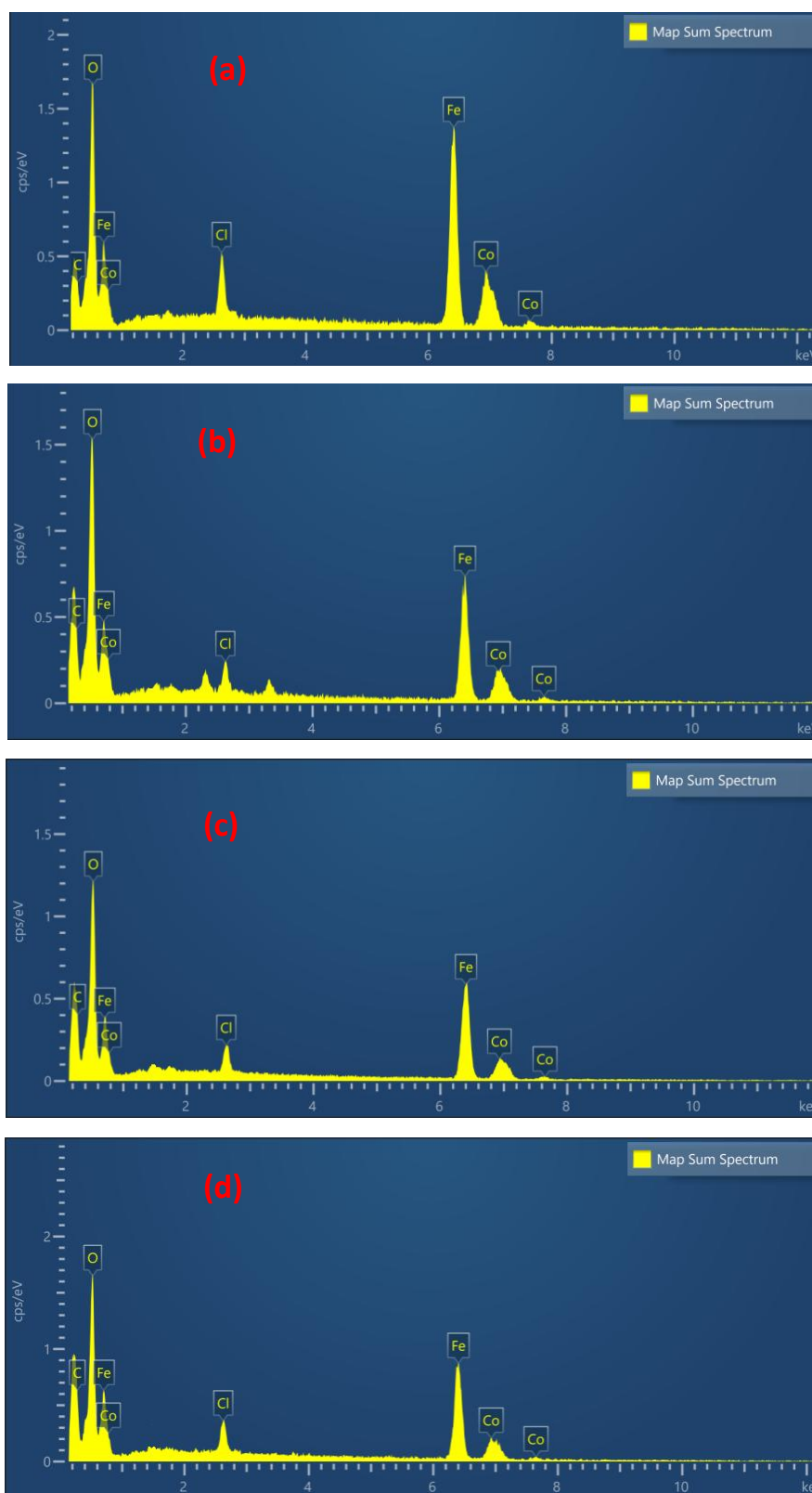
Phụ lục 4. Phổ EDX của vật liệu CoM (1:5) (a), CoM (1:3), (b) CoM (1:1) (c), CoM (3:1) (d), CoM (5:1) (e).



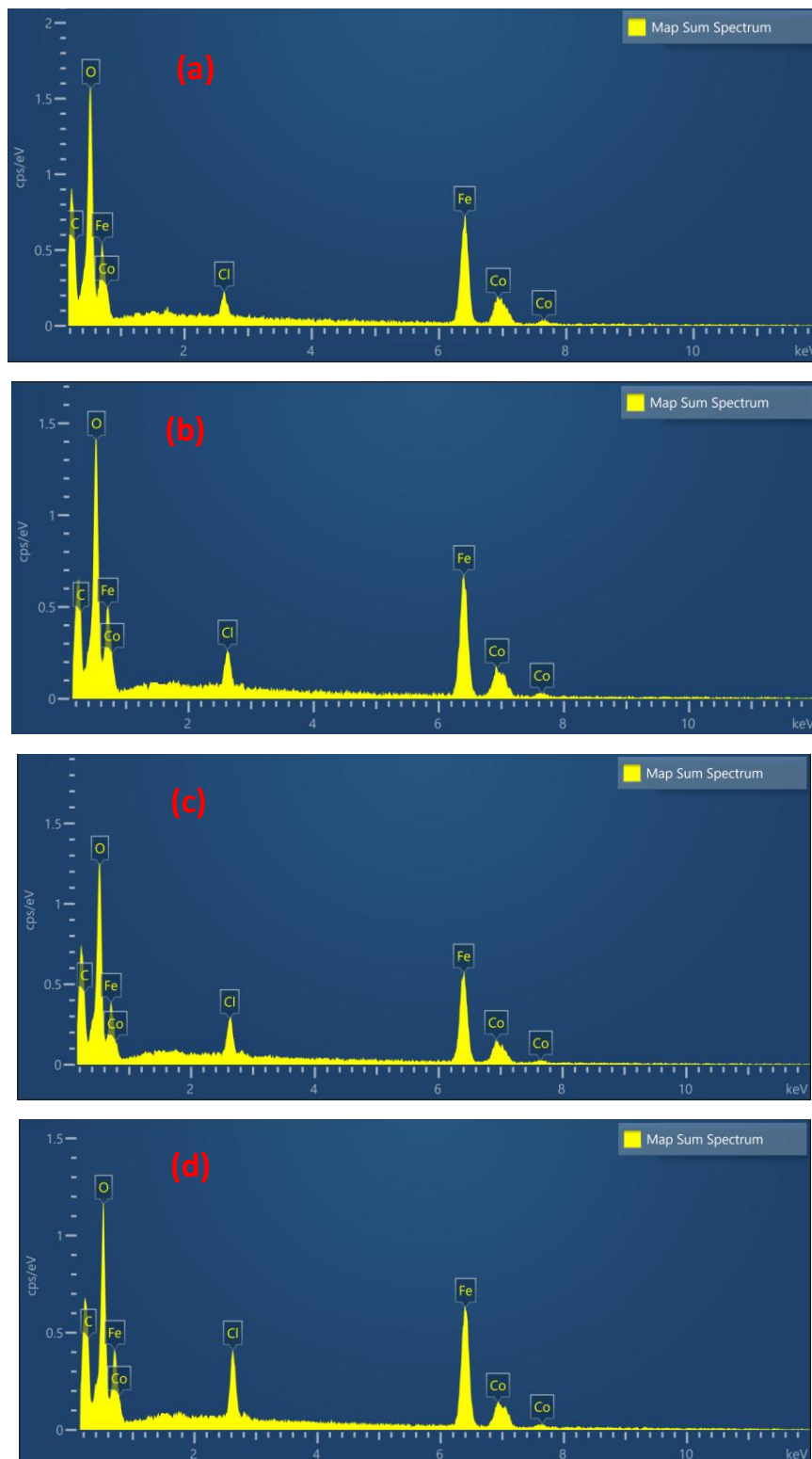
Phụ lục 5. Phổ EDX của vật liệu CoM_100 °C-12 h (a), CoM_100 °C-16 h (b), CoM_100 °C-20 h (c) và CoM_100 °C-24 h (d).



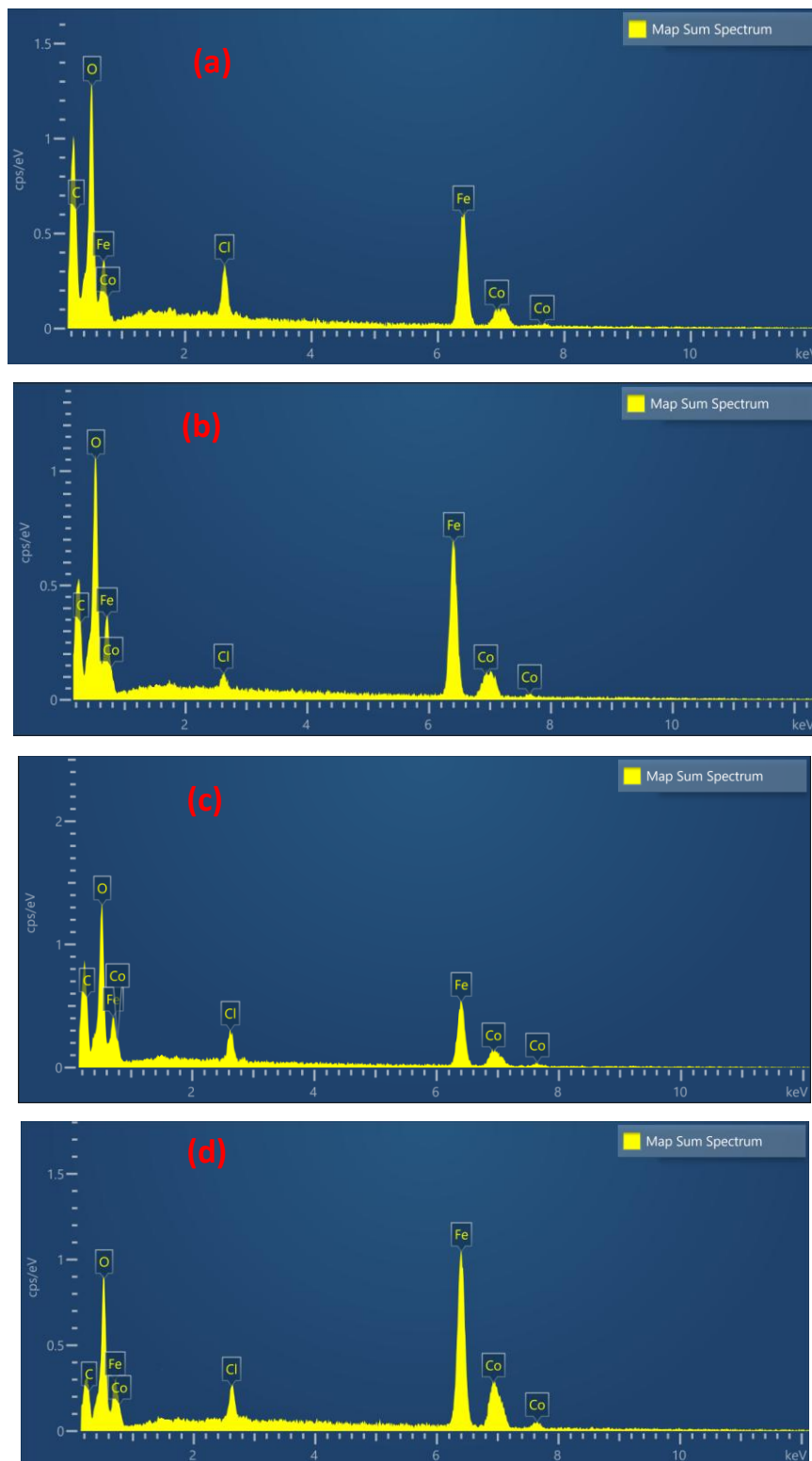
Phụ lục 6. Phổ EDX của vật liệu CoM_110 °C-12 h (a), CoM_110 °C-16 h (b), CoM_110 °C-20 h (c) và CoM_110 °C-24 h (d).



Phụ lục 7. Phổ EDX của vật liệu CoM_120 °C-12 h (a), CoM_120 °C-16 h (b), CoM_120 °C-20 h (c) và CoM_120 °C-24 h (d).



Phụ lục 8. Phổ EDX của vật liệu CoM_130 °C-12 h (a), CoM_130 °C-16 h (b), CoM_130 °C-20 h (c) và CoM_130 °C-24 h (d).



Phụ lục 9. Kết quả phổ LC-MS của các chất trung gian sau 20 phút (a) và 60 phút (b) trong quá trình phân huỷ TC bằng phương pháp kích hoạt PS.

