

THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN TIẾN SĨ

- Họ và tên nghiên cứu sinh:** Phan Anh Tuấn
- Giới tính:** Nam
- Ngày sinh:** 09/12/1968
- Nơi sinh:** Hà Nội
- Quyết định công nhận nghiên cứu sinh:** Quyết định số 3358/QĐ-ĐHKHTN ngày 28/10/2025 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
- Các thay đổi trong quá trình đào tạo:**
 - Quyết định gia hạn đào tạo và bảo vệ luận án cho NCS số 1073/QĐ-ĐHKHTN ngày 16/4/2024 và số 4828/QĐ-ĐHKHTN ngày 31/12/2024 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
- Tên đề tài luận án:** 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:** 9440120.05
- Cán bộ hướng dẫn khoa học:** PGS.TS. Trần Đình Trinh; PGS.TS. Đỗ Phúc Quân
- Tóm tắt các kết quả mới của luận án:**

1. Mục đích:

Tổng hợp thành công các vật liệu xúc tác (CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL}-88\text{A}$, hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL}-101(\text{Fe})/\text{rGO}$), đánh giá được hiệu quả của chúng trong quá trình xử lý dư lượng kháng sinh tetracycline trong nước bằng quá trình kích hoạt persulfate và 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.

2. Đối tượng:

Các vật liệu xúc tác: CoFe_2O_4 , MIL-88A, MIL-101(Fe), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL}-88\text{A}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL}-101(\text{Fe})$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL}-101(\text{Fe})/\text{rGO}$; Dư lượng kháng sinh tetracyclin; (iii) Nước thải thực tế: Nước thải chăn nuôi từ trang trại.

3. Các phương pháp nghiên cứu đã sử dụng

Phương pháp phân tích và tổng hợp lý thuyết; Phương pháp kế thừa; Phương pháp quan sát khoa học (Tổng hợp vật liệu (thủy nhiệt, nung, sấy khô; Đánh giá cấu trúc, tính chất hoá lý (XPS, XRD, SEM/EDX, FT-IR, BET, từ tính VSM...; Đo nồng độ chất ô nhiễm trên máy quang phổ UV-Vis, máy phá mẫu phân tích COD, máy sắc ký lỏng khối phổ LC-MS, sắc ký ion, quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS; Xử lý số liệu thống kê, sử dụng phần mềm xử lý dữ liệu XPS, XRD, FT-IR, EDX...).

4. Các kết quả chính và kết luận

4.1. Các kết quả chính

- *Tính chất các vật liệu xúc tác CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL}-101(\text{Fe})/\text{rGO}$.*

Các kết quả XRD, SEM/EDX, FT-IR, XPS, VSM đã xác nhận các vật liệu GO, rGO, CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$ được tổng hợp thành công và có độ tinh khiết cao; CoFe_2O_4 có dạng hình cầu co cụm thành các tập hợp hạt lớn do từ tính của vật liệu, trong khi MIL-101(Fe) có dạng hình lục lăng.

Các tính chất và cấu trúc của vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ (CoM) phụ thuộc vào các điều kiện tổng hợp như tỷ lệ thành phần, thời gian và nhiệt độ. Ở 110 °C trong 20 giờ và tỷ lệ 1:1 là các điều kiện tối ưu để tổng hợp vật liệu CoM, và hệ vật liệu ba thành phần $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$ (CoM/rGO). Vật liệu CoM/rGO có cấu trúc mao quản trung bình, diện tích bề mặt riêng đạt 39,96 m²/g và có từ tính cao (28,77 emu/g), đáp ứng được nhu cầu tách, thu hồi sử dụng nam châm.

- *Kết quả xử lý dư lượng kháng sinh TC bằng các vật liệu CoFe_2O_4 và MIL-101(Fe), và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$.*

Khi ghép MIL-101(Fe), CoFe_2O_4 và rGO đã tạo hệ vật liệu lai ghép liên hợp, sinh ra hiệu ứng cộng hưởng, cho phép tăng cường hiệu quả xử lý lên 1,20 đến 1,54 lần so với các vật liệu đơn CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe). Quá trình xử lý TC bị ảnh hưởng của các thông số phản ứng như pH, thời gian phản ứng, liều lượng xúc tác, nồng độ PS, nồng độ TC, và các ion lạ. Ở các điều kiện tối ưu, trên 97% TC 10 mg/L bị phân huỷ, trong đó có trên 83% bị oxi hoá thành CO_2 và H_2O .

Quá trình xử lý TC tuân theo mô hình động học bậc 2, với hằng số tốc độ phản ứng phụ thuộc nồng độ và có độ lớn nằm trong khoảng 0,003-0,365 L. mol⁻¹.mg⁻¹. Quá trình phân huỷ TC chủ yếu do các gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$ sinh ra do các tâm $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ theo 02 con đường chính là khử các nhóm amin, loại bỏ nhóm thế và oxi hoá trong phân tử TC. Vật liệu xúc tác chế tạo được có khả năng thu hồi, tái sinh dễ dàng và vẫn cho hoạt tính xúc tác tốt sau 5 chu kỳ liên tiếp (duy trì hiệu suất trên 86% sau 5 vòng xử lý TC 10 mg/L). Trên 61,36% chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải chăn nuôi bị khoáng hoá khi xử lý bằng quá trình kích hoạt PS .

4.2. Kết luận

- Đã tổng hợp thành công các vật liệu xúc tác CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), CoM và CoM/rGO ở các điều kiện khác nhau (tỷ lệ thành phần, thời gian và nhiệt độ).

- Đã đánh giá được hiệu quả của quá trình xử lý dư lượng kháng sinh TC trong nước bởi các vật liệu xúc tác chế tạo được: tìm điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý (pH, thời gian phản ứng, liều lượng xúc tác, nồng độ PS, nồng độ TC).

- Đã chứng minh được cơ chế, động học và con đường phân huỷ TC bởi quá trình kích hoạt persulfate với chất xúc tác dị thể ba thành phần CoM/rGO.

- Đã đánh giá được khả năng thu hồi, tái sinh, tái sử dụng hệ xúc tác đã phát triển được; đánh giá được khả năng ứng dụng xử lý nước thải thực tế (nước thải chăn nuôi). Hầu hết chất ô nhiễm bị khoáng hoá thành CO_2 và nước (83,20%).

5. Các hướng nghiên cứu tiếp theo:

- 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.
6. Các công trình công bố liên quan đến luận án:

Các công trình công bố có trong luận án

1. Tran, D-T., Bui, T-T-U., Phan, A-T., Pham T-B., 2024. Boosting tetracycline degradation by integrating MIL-88A (Fe) with CoFe₂O₄ persulfate activators. Environmental Technology & Innovation, 33, 103502. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103502> (IF = 7.2, Q1).
2. Phan Anh Tuan, Pham Tran Bao, Thi-Cuc Nguyen, Le Quynh Anh, Tran Dinh Trinh (2025). Influence of synthesis conditions on crystal structure and catalytic performance of CoFe₂O₄ 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>
3. Dang V. C, Tran D.T, **Phan A.T**, Pham N.K, Nguyen V.N (2021). Synergistic effect for the degradation of tetracycline by rGO-Co₃O₄ 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).

Hà Nội, ngày tháng.....năm 2025

TM. Tập thể hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

Nghiên cứu sinh

(Ký và ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Trần Đình Trinh

Phan Anh Tuấn

INFORMATION ON DOCTORAL THESIS

1. **Full name:** Phan Anh Tuan
2. **Sex:** Male
3. **Date of birth:** 09/12/1968
4. **Place of birth:** Ha noi
5. **Amission decision number:** Decision No 3358 /QĐ-ĐHKHTN
6. **Changes in academic process:** Decision No. 4828/QĐ-DHKHTN
7. **Official thesis title:** Study on the removal of antibiotics in water by persulfate activation process based on CoFe_2O_4 , MIL101(Fe), and rGO catalytic system
8. **Major:** Environmental Chemistry
9. **Code:** 9440120.05
10. **The name of postgraduate training institution:** VNU University of Science
11. **Supervisors:**
 - Supervisor 1: Assoc. Prof. Dr. TRAN Dinh Trinh
 - Supervisor 2: Assoc. Prof. Dr.DO Phuc Quan
12. **Summary of the new findings of the thesis:**

1. Objectives

The dissertation successfully synthesized catalysts (CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), the CoFe_2O_4 /MIL-88A composite, and the ternary CoFe_2O_4 /MIL-101(Fe)/rGO system), evaluating their efficiency in the removal of residual tetracycline antibiotics in aqueous solutions through persulfate activation process, and elucidating the degradation mechanism and kinetics of the tetracycline decomposition process. Additionally, the reusability and stability of the catalytic materials during the treatment process were evaluated.

2. Research Subjects

Catalytic materials including CoFe_2O_4 , MIL-88A, MIL-101(Fe), CoFe_2O_4 /MIL-88A, CoFe_2O_4 /MIL-101(Fe), and CoFe_2O_4 /MIL-101(Fe)/rGO; Residual tetracycline antibiotics; Real wastewater samples originating from livestock farming.

3. Research methods employed

Analytical and theoretical synthesis methods; Inheritance and comparative methodology; Scientific observation methods, including: hydrothermal synthesis, calcination, drying; physicochemical characterization (XPS, XRD, SEM/EDX, FT-IR, BET, VSM magnetic analysis); quantification of pollutant concentrations using UV-Vis spectrophotometry, COD digestion analysis, LC-MS, ion chromatography (IC), and AAS; statistical processing and data analysis software for XPS, XRD, FT-IR, and EDX interpretation.

4. Main Results and Conclusions

4.1 Main Results

- *Properties of CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), and CoFe_2O_4 /MIL-101(Fe)/rGO catalysts*

XRD, SEM/EDX, FT-IR, XPS, and VSM analyses confirmed the successful synthesis of GO, rGO, CoFe₂O₄, MIL-101(Fe), and CoFe₂O₄/MIL-101(Fe)/rGO with purity. CoFe₂O₄ exhibited spherical form agglomerated due to magnetic interactions, while MIL-101(Fe) displayed a hexagonal structure.

Physicochemical properties of the CoFe₂O₄/MIL-101(Fe) composite (CoM) were dependent on synthesis parameters such as precursor ratio, duration, and temperature. Optimal synthesis conditions were 110 °C for 20 hours at a 1:1 ratio, yielding both CoM and the ternary CoM/rGO material. CoM/rGO possessed mesoporous structure, with a specific surface area of 39.96 m²/g, and high magnetization (28.77 emu/g), enabling magnetic separation and recovery.

- Results of TC removal efficiency using CoFe₂O₄, MIL-101(Fe), and CoFe₂O₄/MIL-101(Fe)/rGO

The hybridization of MIL-101(Fe), CoFe₂O₄, and rGO generated a synergistic catalytic system, enhancing tetracycline degradation efficiency by 1.20–1.54 times compared with individual catalysts. The degradation efficiency was influenced by pH, reaction time, catalyst dosage, PS concentration, TC concentration, and interfering ions. Under optimal reaction conditions, more than 97% of 10 mg/L tetracycline were degraded, with over 83% mineralized into CO₂ and H₂O.

The degradation followed a second-order kinetic model with concentration-dependent rate constants ranging between 0.003–0.365 L·mol⁻¹·mg⁻¹. The decomposition pathway was governed by SO₄^{•-} and HO[•] radicals generated from Fe²⁺/Fe³⁺ and Co²⁺/Co³⁺ redox cycling via amine reduction, dealkylation, substituent removal, and oxidative molecular cleavage. The catalyst demonstrated very good recyclability, maintaining >86% efficiency after five consecutive treatment cycles. More than 61.36% of organic pollutants in livestock wastewater were mineralized through PS activation.

4.2 Conclusions

- Successfully synthesized catalytic materials CoFe₂O₄, MIL-101(Fe), CoM, and CoM/rGO under optimized ratios, duration, and temperature.

- The efficiency of removing tetracycline residues from water using the as-synthesized catalysts and optimal treatment conditions (pH, reaction time, catalyst dosage, PS concentration, TC concentration) were evaluated and figured out.

- The TC degradation mechanism, kinetics, and decomposition pathways through persulfate activation using the ternary heterogeneous catalyst CoM/rGO were revealed.

- The catalyst recoverability, regeneration, reusability, and applicability to real wastewater treatment were assessed. More than 83.20% of organic pollutants were mineralized into CO₂ and water.

5. Future Research Directions

- Assessment of toxicity of intermediates formed during the TC degradation process.

- Development of pilot-scale systems for livestock and hospital wastewater treatment.

- Evaluation of economic and environmental performance compared with other AOP technologies.

6. Thesis-related publications:

1. Tran, D-T., Bui, T-T-U., Phan, A-T., Pham T-B., 2024. 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. Phan Anh Tuan, Pham Tran Bao, Thi-Cuc Nguyen, Le Quynh Anh, Tran Dinh Trinh (2025). 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>

3. Dang V. C, Tran D.T, Phan A.T, Pham N.K, Nguyen V.N (2021). Synergistic effect for the degradation of tetracycline by $\text{rGO-Co}_3\text{O}_4$ 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).

Date: / /2025

On behalf of academic supervisors

PhD. Student

Assoc. Prof. Dr. TRAN Dinh Trinh

Phan Anh Tuan