

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2025

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

PGS.TS. Trần Đình Trình

PGS.TS. Đỗ Phúc Quân

Phản biện 1: GS.TS. Nguyễn Thị Huệ

Phản biện 2: GS.TS. Vũ Đức Toàn

Phản biện 3: PGS.TS. Lã Đức Dương

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến
sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

vào hồi giờ ngày tháng năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

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

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong những năm gần đây, việc sử dụng kháng sinh ngày càng phổ biến trong y tế và chăn nuôi đã trở thành một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm môi trường nước. Tetracycline (TC) là một trong những loại kháng sinh được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới; khoảng 75% lượng TC tiêu thụ bởi người và gia súc được bài tiết ra môi trường vẫn còn hoạt tính, dẫn đến sự tích lũy và ô nhiễm TC trong nước. Tình trạng này không chỉ gây tác động tiêu cực đến hệ sinh thái mà còn thúc đẩy sự phát triển của vi khuẩn kháng kháng sinh, trở thành mối lo ngại toàn cầu. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra các phương pháp tiên tiến để loại bỏ TC khỏi môi trường nước là yêu cầu cấp thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Trong số các công nghệ xử lý hiện nay, các quá trình oxi hóa nâng cao (AOPs) nổi bật nhờ khả năng tạo ra các gốc tự do có tính oxi hóa mạnh như hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$), hydroperoxyl ($\text{HOO}^\bullet$) và đặc biệt là sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). So với $\text{HO}^\bullet$, gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ có thể oxi hóa cao hơn, tính chọn lọc tốt hơn và thời gian sống dài hơn khoảng 1000 lần (30–40 μs so với 20 ns của gốc $\text{HO}^\bullet$), cho hiệu quả cao hơn trong xử lý nước. Do đó, phương pháp kích hoạt persulfate (PS) để tạo ra gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ đang thu hút sự quan tâm lớn của cộng đồng khoa học trong xử lý các chất ô nhiễm bền, mới nổi như TC. Phương pháp kích hoạt PS dựa trên xúc tác dị thể (heterogeneous activation) được đánh giá cao hơn các phương pháp khác nhờ khả năng hạn chế rò rỉ ion kim loại nặng ra môi trường, dễ thu hồi xúc tác, giảm giá thành xử lý và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, hiệu quả của quá trình này phụ thuộc mạnh vào loại vật liệu xúc tác được sử dụng.

Trong số các vật liệu xúc tác hiện nay, spinel ferrite MFe_2O_4 , đặc biệt là CoFe_2O_4 , được đánh giá là vật liệu tiềm năng nhờ độ ổn định hóa học cao, dễ thu hồi dựa vào tính chất từ tính, và hiệu quả kích hoạt PS tốt nhờ hiệu ứng hiệp đồng giữa Co^{2+} và Fe^{3+} . Tuy nhiên, CoFe_2O_4 đơn thuần vẫn gặp những hạn chế cố hữu như dễ kết tụ, làm giảm diện tích bề mặt và số tâm hoạt động, dẫn đến hiệu quả xúc tác chưa cao. Vì vậy, cần kết hợp CoFe_2O_4 với các vật liệu khác nhằm phân tán tốt hơn, tăng hoạt tính và tính ổn định của xúc tác.

Vật liệu khung hữu cơ – kim loại (MOFs), tiêu biểu là MIL-101(Fe), có diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc xốp và khả năng điều chỉnh linh hoạt, giúp phân tán tốt các hạt xúc tác, hấp phụ các chất ô

nhiễm, đồng thời tăng cường quá trình truyền khối và tương tác giữa xúc tác và chất ô nhiễm. Bên cạnh đó, graphene oxit dạng khử (rGO) là vật liệu 2D có độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn, giúp phân tán hạt CoFe_2O_4 tốt hơn và tăng khả năng chuyển electron từ phản ứng oxi hoá khử ra bề mặt tấm rGO, từ đó nâng cao hiệu quả kích hoạt PS.

Sự kết hợp giữa CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và rGO được kỳ vọng sẽ tạo ra hệ xúc tác dị thể mới, từ tính, có hoạt tính cao, có thể tái sử dụng tốt và thân thiện môi trường, góp phần tăng cường hiệu quả xử lý TC.

Xuất phát từ những cơ sở trên, 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” được lựa chọn với mục tiêu phát triển hệ xúc tác hiệu quả cho quá trình kích hoạt persulfate, nâng cao hiệu quả phân hủy TC, và đóng góp vào công nghệ xử lý nước thải chứa kháng sinh theo hướng bền vững.

2. Mục đích của đề tài

Tổng hợp thành công các vật liệu xúc tác (CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$, hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)/rGO}$), đánh giá được hiệu quả của chúng trong xử lý dư lượng kháng sinh TC trong nước bằng quá trình kích hoạt persulfate và làm rõ được cơ chế, động học của quá trình phân hủy TC, khả năng tái sử dụng và độ bền của vật liệu xúc tác trong quá trình xử lý TC, làm rõ tiềm năng ứng dụng phương pháp kích hoạt persulfate trong bảo vệ môi trường.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

3.1. 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), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101 (Fe)/rGO}$ (CoMrGO).
- Dung dịch kháng sinh TC giả lập có nồng độ từ 5 mg/L đến 25 mg/L được pha trong phòng thí nghiệm.
- Nước thải chăn nuôi có chứa các chất ô nhiễm hữu cơ và dư lượng kháng sinh TC.

3.2. 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, thành phần của các vật liệu

CoFe₂O₄, MIL-101 (Fe), CoM, CoMrGO.

- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý, động học, cơ chế, con đường phân hủy TC được xúc tác bởi các vật liệu đã chế tạo; đánh giá nguy cơ rò rỉ kim loại.
- Nghiên cứu ứng dụng xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải thực tế từ trang trại chăn nuôi lợn.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

- Góp phần giải quyết vấn đề ô nhiễm dư lượng kháng sinh là một trong những thách thức toàn cầu hiện nay.
- Đề xuất hệ vật liệu mới, tiên tiến, bền vững và hiệu quả cao trong xử lý nước thải có chứa kháng sinh, với tiềm năng tái sinh tái sử dụng nhiều lần, góp phần làm giảm giá thành xử lý.
- Mở ra hướng ứng dụng trong xử lý nước thải y tế, nông nghiệp và công nghiệp có chứa dư lượng kháng sinh.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Là công trình đầu tiên tổng hợp thành công hệ vật liệu tổ hợp CoM/rGO có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình kích hoạt PS.
- Đã tìm được điều kiện tối về tỷ lệ, nhiệt độ và thời gian để tổng hợp vật liệu hai thành phần CoM có hoạt tính xúc tác lớn nhất, làm cơ sở để phát triển vật liệu ba thành phần CoM/rGO.
- Đã chứng minh được việc tích hợp các vật liệu đơn CoFe₂O₄, MIL-101(Fe) với tấm rGO trong cùng một vật liệu cho phép tận dụng hiệu ứng cộng hưởng, giúp tăng cường hoạt tính xúc tác.
- Đã chứng minh được cơ chế, động học và con đường phân hủy TC bởi quá trình kích hoạt PS với chất xúc tác dị thể CoM/rGO.
- Đã chỉ ra được vật liệu CoM/rGO có khả năng thu hồi, tái sinh, tái sử dụng với hiệu suất xử lý TC được duy trì ở mức cao; sự rò rỉ kim loại nặng vào môi trường là không đáng kể, và vật liệu CoM/rGO có thể xử lý nước thải thực tế với hiệu suất cao.

NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

Phần tổng quan tập trung trình bày những khái niệm cơ bản về kháng sinh, phân loại kháng sinh, thực trạng sử dụng, các nguồn phát thải, ô nhiễm dư lượng kháng sinh trong môi trường và tác hại của chúng đối với sức khỏe con người và môi trường. Tiếp theo, các phân tích, đánh giá các phương pháp xử lý kháng sinh tetracycline (TC) được trình bày một cách chi tiết. Nghiên cứu tài liệu tổng quan cho thấy các phương pháp xử lý truyền thống tỏ ra kém hiệu quả trong việc loại bỏ an toàn TC ra khỏi môi trường nước, trong khi đó các phương pháp oxi hoá nâng cao (AOPs) được đánh giá rất tiềm năng. Trong số các phương pháp AOPs, kỹ thuật kích hoạt persulfate tỏ ra có nhiều lợi thế hơn so với các phương pháp khác như Fenton và quang xúc tác.

Tiếp theo, phương pháp kích hoạt persulfate được trình bày tỉ mỉ từ các khái niệm, đến cơ chế hoạt động, các phương pháp kích hoạt, ưu, nhược điểm và cuối cùng là các vật liệu thường được sử dụng làm xúc tác dị thể cho phản ứng kích hoạt persulfate.

Cuối cùng, các khoảng trống trong nghiên cứu kích hoạt persulfate bằng xúc tác dị thể dựa trên các vật liệu spinel ferrite, khung hữu cơ kim loại (MOFs) và graphene oxit dạng khử (rGO) được làm rõ, từ đó luận giải cho mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

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

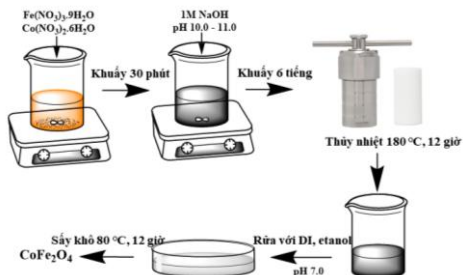
KMnO₄ (99%), NaNO₃ (99,5%), H₂O₂ (30%), H₂SO₄ (98%), HCl (37%), bột graphite (99,95%), FeCl₃.6H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O (99%) và Na₂S₂O₃, (99,5%), terephthalic acid, N,N-Dimethylformamide (DMF), ascorbic acid (C₆H₈O₆), tetracycline (99%), NaN₃, K₂S₂O₈ (nhà cung cấp: Sigma Aldrich). NaOH, CH₃CH₂OH, Tert- butyl alcohol (TBA), acetone (nhà cung cấp: Xilong, Trung Quốc). Tất cả hóa chất đều là hóa chất tinh khiết phân tích và được trực tiếp sử dụng, không qua quá trình làm sạch nào thêm.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp graphene oxit

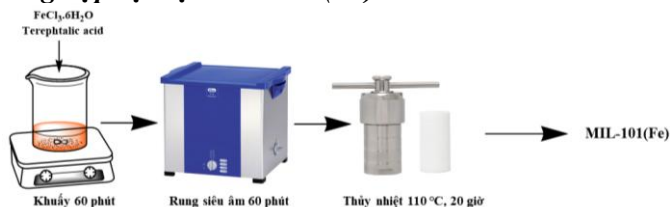
Graphene oxit (GO) được điều chế bằng phản ứng tách lớp hóa học và oxi hóa sử dụng phương pháp Hummers cải tiến đã công bố.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu CoFe_2O_4



Hình 2.1. Quy trình tổng hợp CoFe_2O_4 .

2.2.3. Tổng hợp vật liệu MIL-101(Fe)



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp MIL-101(Fe).

2.2.4. Tổng hợp vật liệu MIL-88A

MIL-88A được tổng hợp từ tiền chất $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và axit fumaric trong dung môi DMF và H_2O bằng phương pháp thủy nhiệt ở 65°C .

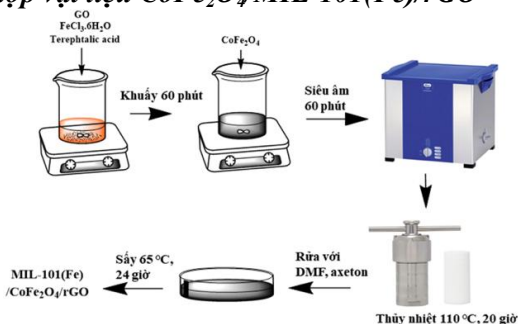
2.2.5. Tổng hợp vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$

Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ được tổng hợp từ tiền chất $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, axit fumaric và CoFe_2O_4 trong dung môi DMF và H_2O bằng phương pháp thủy nhiệt ở 65°C .

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

Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ (CoM) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở các nhiệt độ 100°C , 110°C , 120°C , 130°C và trong 12 giờ, 16 giờ, 20 giờ và 24 giờ từ tiền chất $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, axit terephthalic và CoFe_2O_4 trong dung môi DMF.

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



Hình 2.3. Quy trình tổng hợp $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}/\text{rGO}$.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu và phân tích nồng độ chất ô nhiễm trong dung dịch

Các phương pháp đánh giá cấu trúc và tính chất hoá lý của vật liệu sử dụng trong luận án này được trình bày trong các mục dưới đây.

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

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

2.3.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM

2.3.4. Phổ tán xạ năng lượng tia X- EDX

2.3.5. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 (BET)

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

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

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

2.4.1. Đánh giá khả năng xử lý TC bởi PS không có mặt xúc tác

Tiến hành các thí nghiệm xử lý TC trong điều kiện chỉ có PS, không có mặt xúc tác, với các điều kiện $[\text{PS}]=1 \text{ g/L}$; $[\text{TC}]=10 \text{ mg/L}$. Hiệu suất phân hủy TC (H%) được tính theo công thức sau:

$$H (\%) = 100 \cdot (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

trong đó C_0 (mg/L), C_t (mg/L): nồng độ TC đầu và sau phản ứng.

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

Đánh giá hiệu quả xử lý TC của các vật liệu xúc tác đã tổng hợp được đánh giá tương tự như mục 2.4.1, trong đó, $[\text{xúc tác}]=0,2 \text{ g/L}$.

2.4.3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý TC

Các thí nghiệm được tiến hành tương tự như trong mục 2.4.2.

2.4.3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

2.4.3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ xúc tác

2.4.3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ PS

2.4.3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ TC

2.4.3.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của các ion lạ

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

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

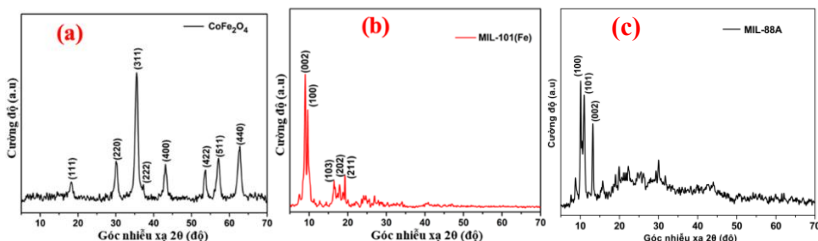
2.4.6. Nghiên cứu cơ chế và con đường phân hủy TC

2.5. Nghiên cứu xử lý nước thải thực tế

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

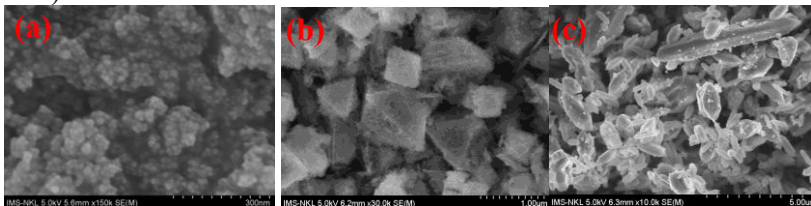
Kết quả XRD cho thấy CoFe_2O_4 có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta=18,22^\circ$; $30,11^\circ$; $35,5^\circ$; $37,26^\circ$; $43,17^\circ$; $53,76^\circ$; $57,12^\circ$; $62,81^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) của phổ chuẩn của CoFe_2O_4 tinh khiết (Hình 3.1a). Vật liệu MIL-101(Fe) có các đỉnh đặc trưng tại $2\theta=8,99^\circ$; $9,56^\circ$; $17,91^\circ$; $19,25^\circ$ ứng với các mặt mạng (220), (311), (511) và (852) (Hình 3.1b), và các đỉnh tại $2\theta=8,8^\circ$; $10,1^\circ$; $13,2^\circ$; tương ứng với các mặt (1 0 0), (1 0 1), (002) của MIL-88A (Hình 3.1c), chứng tỏ vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A có thành phần pha ổn định và độ kết tinh cao.



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

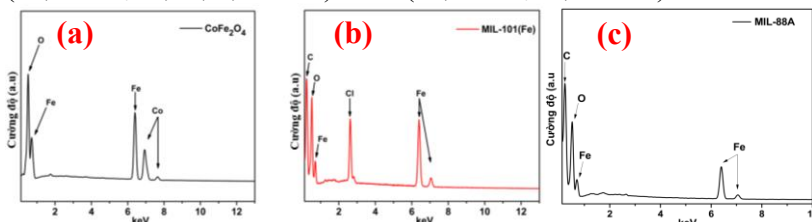
Kết quả ảnh SEM cho thấy CoFe_2O_4 là các hạt có dạng hình cầu, tạo thành các cụm (Hình 3.2a). Vật liệu MIL-101(Fe) có cấu trúc dạng bát diện hình thoi xếp chồng lên nhau, tạo cấu trúc xốp (Hình

3.2b). Vật liệu MIL-88A có hình dạng que lục giác, độ xốp lớn (Hình 3.2c).



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

Kết quả EDX (Hình 3.3a-c) cho thấy CoFe_2O_4 có các peak đặc trưng của Fe (50,96% khối lượng tại vị trí 0,71; 6,41 keV); Co (28,21% tại 6,95; 7,65 keV) và O (20,83% tại 0,51 keV).



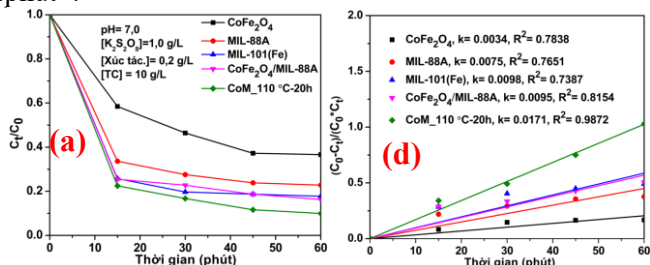
Hình 3.3. Kết quả EDX của các vật liệu CoFe_2O_4 (a), MIL-101(Fe) (b) và MIL-88A (c).

Đối với vật liệu MIL-101(Fe), xuất hiện các peak đặc trưng của Fe (36,21% tại 0,71; 6,41; 7,06 keV); O (23,06% tại 0,51 keV); C (34,31% tại 0,24 keV) và Cl (6,40% tại 2,63 keV). Tỷ lệ các nguyên tố Fe, O và C lần lượt là 35,72%, 20,36% và 43,92% (theo khối lượng) đối với MIL-88A. Kết quả EDX cho thấy các vật liệu CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và MIL-88A có độ tinh khiết cao và thành phần ổn định.

3.2. So sánh hoạt tính xúc tác của CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe), MIL-88A, các hệ vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$

Hiệu suất loại bỏ TC của 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 là 63,21%; 77,21%; 82,31%; 83,73%, 90,05% sau 60 phút xử lý (Hình 3.5a). Vật liệu $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101(Fe)}$ cho hiệu suất xử lý TC cao hơn đáng kể so với $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-88A}$ (90,05% so với 83,73%). Hình 3.5d khẳng định luận điểm đó bằng mô hình động học bậc 2,

với hằng số tốc độ phản ứng đạt $0,0171 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$ so với $0,0095 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$.

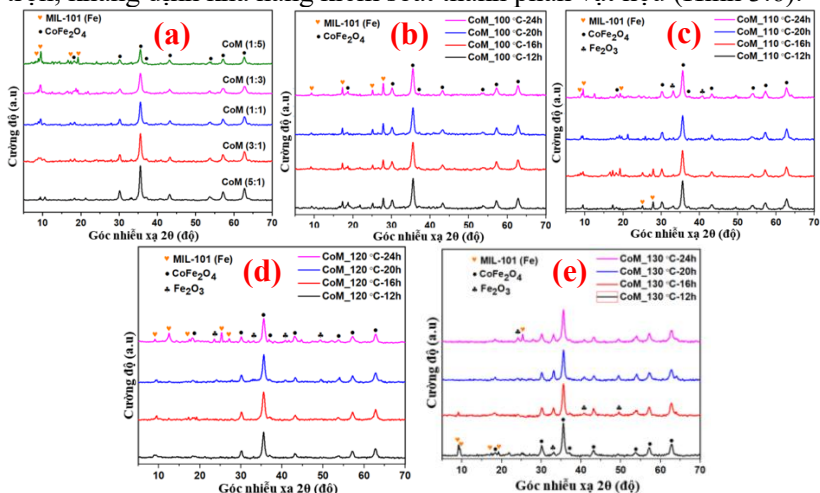


Hình 3.5. So sánh hiệu quả xử lý TC bằng quá trình kích hoạt PS xúc tác bởi các vật liệu (a) và động học phản ứng bậc 2 (d).

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

3.3.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X

Kết quả XRD cho thấy, dù tỷ lệ khối lượng giữa hai thành phần thay đổi, tất cả các mẫu đều có đồng thời của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng. 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 (Hình 3.6).

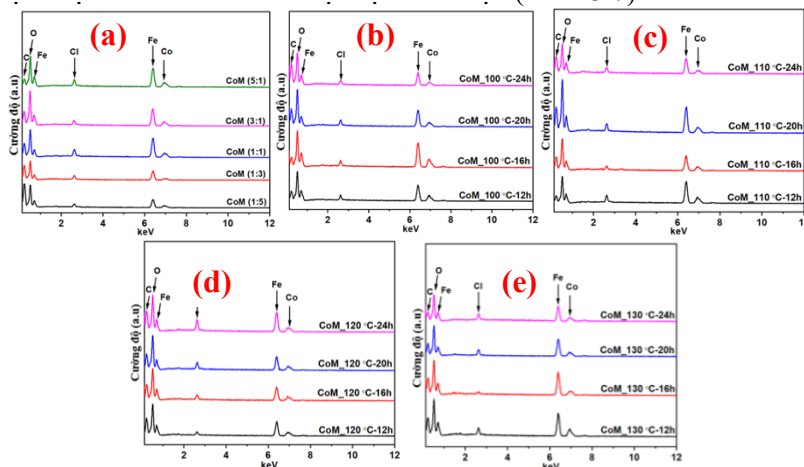


Hình 3.6. Giảm độ nhiễu xạ của các vật liệu CoM ở các tỷ lệ khác nhau (a), $\text{CoM}_{100} \text{ } ^\circ\text{C}$ (b), $\text{CoM}_{110} \text{ } ^\circ\text{C}$ (c), $\text{CoM}_{120} \text{ } ^\circ\text{C}$ (d), và $\text{CoM}_{130} \text{ } ^\circ\text{C}$ (e) với các thời gian tổng hợp khác nhau.

Để tối ưu hóa quy trình tổng hợp vật liệu CoM, ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng cũng được khảo sát kỹ lưỡng. Các kết quả phân tích XRD cho thấy 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.

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

Kết quả phổ EDX cho thấy tất cả các mẫu đều chứa các nguyên tố đặc trưng là Co, Fe, O, C và Cl mà không phát hiện tạp chất, khẳng định độ tinh khiết cao của vật liệu thu được (Hình 3.7).

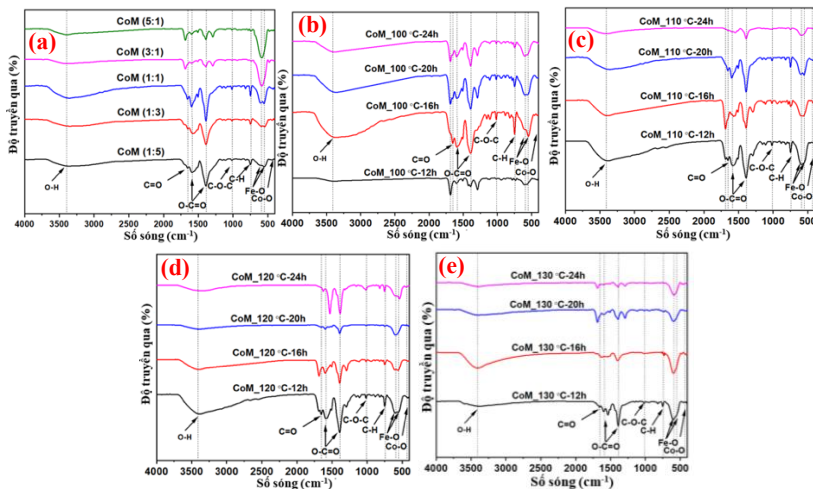


Hình 3.7. Kết quả EDX của các vật liệu CoM ở các tỉ lệ khác nhau (a), CoM₁₀₀ °C (b), CoM₁₁₀ °C (c), CoM₁₂₀ °C (d), CoM₁₃₀ °C (e) với các thời gian tổng hợp khác nhau.

Trong khoảng nhiệt độ hợp nhất từ 100–110 °C, sự cân bằng giữa quá trình kết tinh và phân tán được thiết lập (Hình 3.7b-c), khẳng định 110 °C và thời gian phản ứng 20 giờ là điều kiện tối ưu để tổng hợp CoFe₂O₄ và sự hình thành hoàn chỉnh khung MIL-101(Fe) trong vật liệu CoM.

3.3.3. Kết quả phổ FT-IR

Các kết quả phổ FT-IR không chỉ khẳng định việc tổng hợp thành công vật liệu CoM mà còn khẳng định tỷ lệ 1:1 (CoM 1:1) và các điều kiện tối ưu để tổng hợp là 110 °C trong 20 giờ (Hình 3.8).

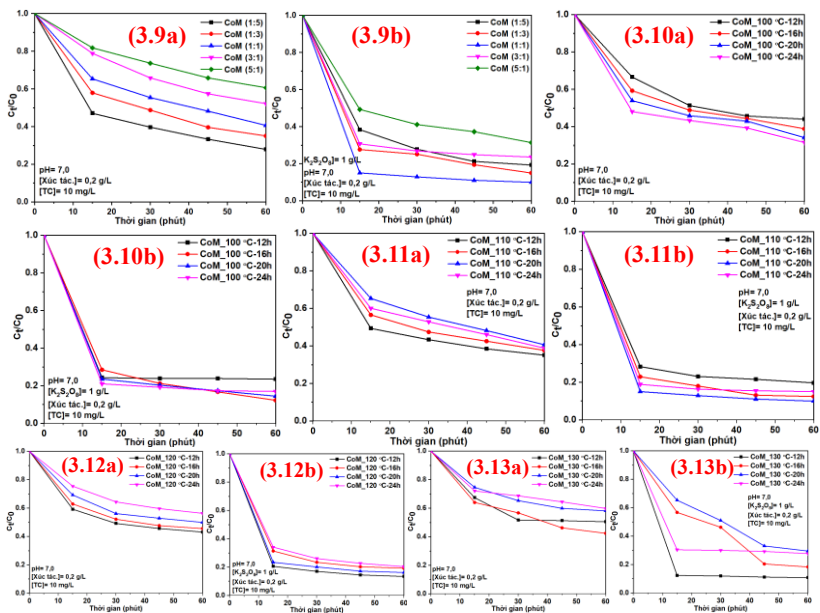


Hình 3.8. Phổ FT-IR của các vật liệu CoM ở các tỉ lệ khác nhau (a), CoM₁₀₀ °C (b), CoM₁₁₀ °C (c), CoM₁₂₀ °C (d) và CoM₁₃₀ °C (e) ở thời gian khác nhau.

3.4. So sánh hiệu quả kích hoạt PS bởi các xúc tác CoM

3.4.1. Kết quả xử lý kháng sinh TC

Để so sánh hiệu quả xử lý TC 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 theo 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%). Điều đó là khi tỷ lệ MIL-101(Fe) cao, các hạt CoFe₂O₄ được phân tán đồng đều hơn, tạo nhiều tâm hấp phụ và hạn chế sự kết tụ. Ngoài ra, khi tỷ lệ MIL-101(Fe) cao, diện tích bề mặt của vật liệu tăng, giúp hấp phụ các phân tử TC tốt hơn.



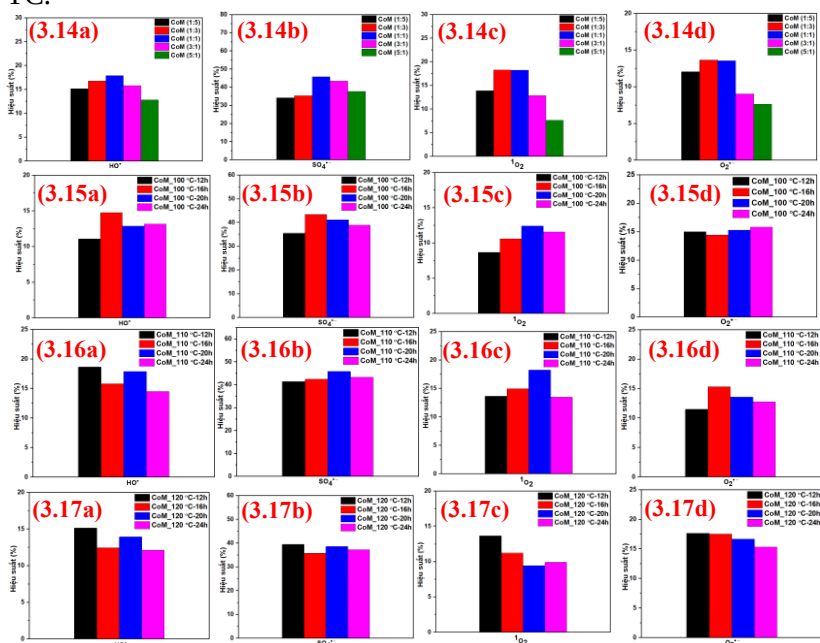
Hình 3.9-3.13. Kết quả xử lý TC của các vật liệu CoM ở các tỉ lệ khác nhau (3.9a,b), CoM_100 °C (3.10a,b) CoM_110 °C (3.11a,b), CoM_120 °C (3.12a,b) và CoM_130 °C (3.13a,b) ở các thời gian khác nhau.

Các kết quả cho thấy quá trình kích hoạt PS bằng các vật liệu CoM đã tăng hiệu suất lên từ 1,12 lần (đối với CoM (1:5)) đến 1,74 lần (đối với CoM (5:1)), do các tâm xúc tác ($\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) có khả năng kích hoạt PS. Vật liệu CoM (1:1), tại 110 °C, và 20 giờ cho phép xử lý TC với hiệu suất cao nhất, đạt 90,05% sau 60 phút, tương ứng với việc tăng hiệu suất lên 1,23 đến 1,55 lần do các gốc tự do sulfate và hydroxyl.

3.4.2. So sánh khả năng tạo tác nhân oxi hoạt động bởi các CoM

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 xúc tác CoM. Kết quả thu được cho thấy, tỷ lệ CoM (1:1) tạo ra nhiều gốc tự do hơn so với các tỷ lệ khác, cải thiện rõ rệt hiệu quả xử lý TC (Hình 3.14-3.17). Cụ thể, sau 60 phút, 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.



Hình 3.14-3.17. Ảnh hưởng của các tác nhân oxy hoạt động sinh ra từ CoM ở các tỉ lệ khác nhau (3.14a-d), CoM₁₀₀ °C (3.15a-d), CoM₁₁₀ °C (3.16a-d), CoM₁₂₀ °C (3.17a-d) ở các thời gian khác nhau đến xử lý TC.

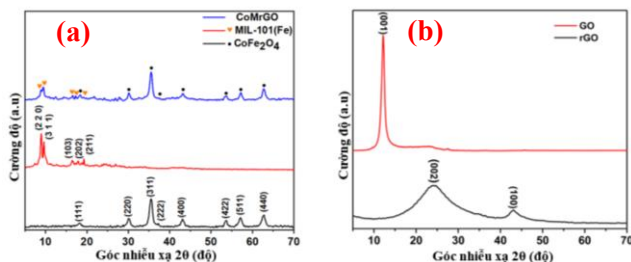
Ở 110 °C trong 20 giờ và tỷ lệ 1:1 là các điều kiện tối ưu để tổng hợp CoM làm xúc tác cho quá trình kích hoạt PS, tạo ra nhiều tác nhân oxy hoá hoạt động nhất, đặc biệt các gốc tự do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và $\text{HO}^{\bullet}$, đồng thời cho hiệu quả xử lý TC cao nhất (Hình 3.14-3.17). Đây là những điều kiện tổng hợp được chọn để phát triển hệ vật liệu ba thành phần CoM/rGO.

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

3.5.1. Kết quả phổ XRD

Kết quả phổ XRD (3.19a-b) của các vật liệu GO, rGO, CoFe_2O_4 , MIL-101(Fe) và $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Fe})/\text{rGO}$ (CoM/rGO) cho thấy mẫu GO xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại góc $2\theta = 10,27^\circ$;

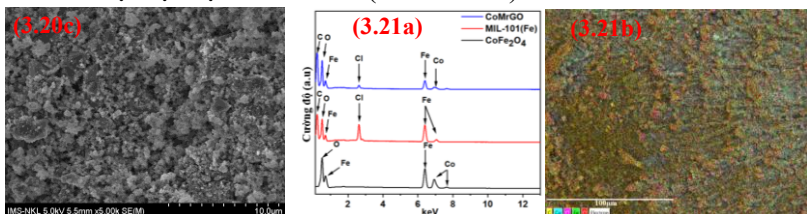
ứng với mặt phẳng mạng (001), trong khi rGO thể hiện đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 24,55^\circ$; tương ứng với mặt phẳng mạng (002).



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

3.5.2. Kết quả SEM và EDX

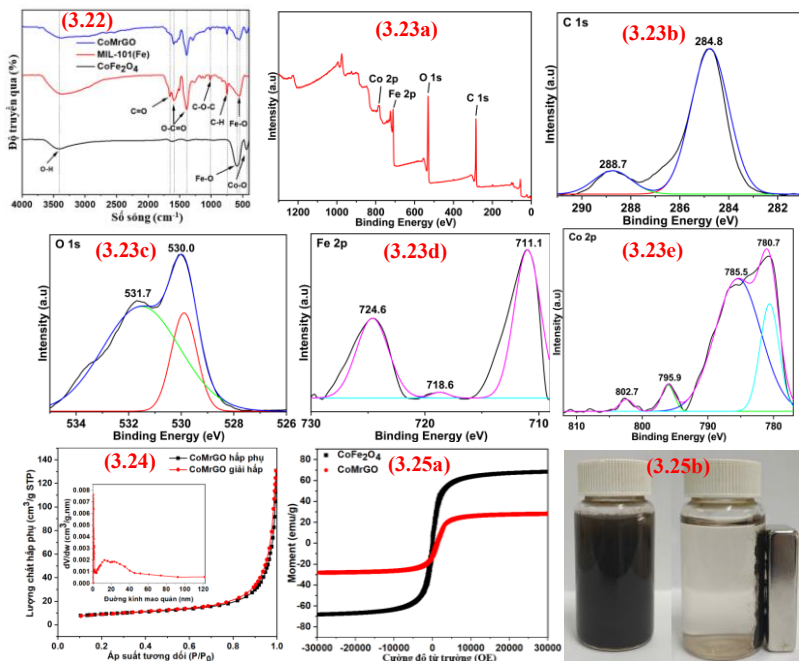
Vật liệu MIL-101(Fe) có cấu trúc dạng bát diện hình thoi, trong khi CoFe₂O₄ là các hạt dạng hình cầu (Hình 3.20a), tạo thành cụm hạt do lực hút từ tính. CoM/rGO có đầy đủ các nguyên tố đặc trưng của CoFe₂O₄, MIL-101(Fe) và rGO, không có nguyên tố lạ (Hình 3.21a). Phổ EDX- mapping cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu CoM/rGO (Hình 3.21b).



Hình 3.20-3.21. Ảnh SEM (3.20c), EDX (3.21a), và EDX mapping (3.21b) của vật liệu CoM/rGO.

3.5.3. Kết quả phổ FT-IR, XPS, BET và từ tính

CoFe₂O₄ 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)-O²⁻ và Fe(III)-O²⁻. Các dao động đặc trưng ở 543 cm⁻¹, 752cm⁻¹, 1014 cm⁻¹, 1392 cm⁻¹, 1595 cm⁻¹ và 1654 cm⁻¹ đặc trưng của vật liệu MIL-101(Fe). Khi kết hợp CoFe₂O₄, rGO và MIL-101(Fe) để tạo thành composite CoM/rGO, quan sát thấy cường độ dải giảm ở 3409 cm⁻¹ (Hình 3.22). Kết quả XPS (Hình 3.23a-e) góp phần khẳng định sự tổng hợp thành công các vật liệu.



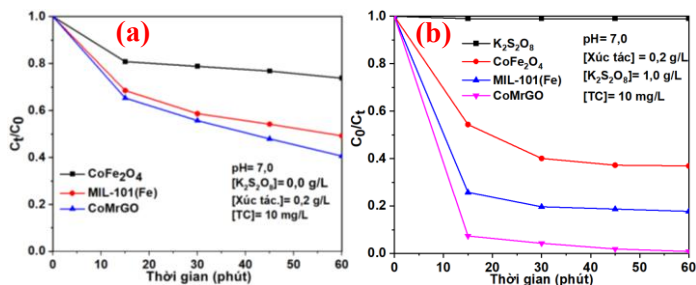
Hình 3.22-25. Kết quả phổ FT-IR của các vật liệu (3.22), phổ XPS (3.23a-e), giản đồ hấp phụ-giải hấp của vật liệu CoM/rGO (3.24), vòng từ trễ của vật liệu CoFe₂O₄ và CoM/rGO (3.25a) và thu hồi bằng nam châm (3.25b).

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp của vật liệu CoM/rGO thuộc loại IV với vòng trễ H3. CoM/rGO có cấu trúc mao quản trung bình (đường kính 17,52 nm), với diện tích bề mặt BET là 39,96 m²/g (Hình 3.24). Các vòng từ trễ (Hình 3.25a) cho thấy giá trị từ hóa bão hòa của vật liệu tổ hợp CoM/rGO (28,77 emu/g), có thể được thu hồi dễ dàng bằng nam châm có từ trường mạnh (Hình 3.25b).

3.5.4. Kết quả xử lý kháng sinh TC

3.5.4.1. So sánh khả năng xử lý kháng sinh TC của các vật liệu

Kết quả khảo sát khả năng xử lý TC của các vật liệu CoFe₂O₄, MIL-101(Fe) và CoM/rGO được tiến hành trong điều kiện: [xúc tác]=0,2 g/L, [PS]=1 g/L, pH 7,0; [TC]=10 mg/L.

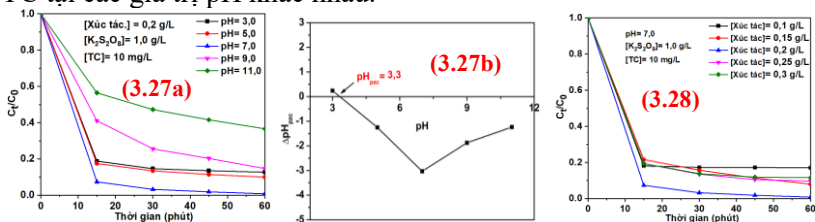


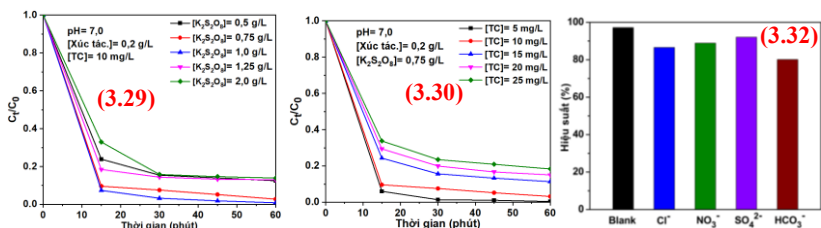
Hình 3.26. So sánh khả năng phân hủy TC của $CoFe_2O_4$, MIL-101(Fe) và CoM/rGO khi không có PS (a) và có PS (b).

Kết quả thu được cho thấy khi kích hoạt PS, hiệu suất phân hủy TC của ba vật liệu $CoFe_2O_4$, MIL-101(Fe), CoM/rGO lần lượt đạt 63,21%; 82,31%; 99,1% sau 60 phút xử lý, chứng minh hiệu quả cao của phương pháp kích hoạt PS, nhờ tạo ra nhiều gốc tự do, đẩy nhanh quá trình phân hủy. Đáng chú ý, chỉ riêng PS, không có chất xúc tác, thì khả năng phân hủy TC gần như không xảy ra (Hình 3.26b).

3.5.4.2. Ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu quả xử lý

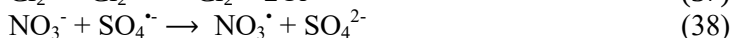
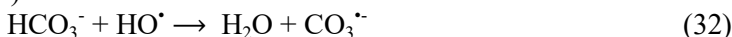
Các thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện tương tự mục 3.5.4.1, với pH trong khoảng 3,0 - 11,0. Quá trình phân hủy TC hiệu quả hơn trong môi trường axit so với môi trường kiềm, cao nhất trong điều kiện trung tính (Hình 3.27a). Cụ thể, hiệu suất phân hủy là 87,05% ở pH= 3,0; 90,32% ở pH=5,0 và 99,1% 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. Có thể do điểm đẳng điện (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.





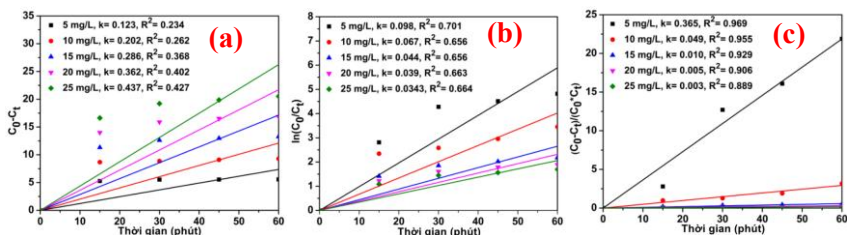
Hình 3.27-3.32. Ảnh hưởng của pH (3.27a), pH_{pzc} của CoM/rGO (3.27b), ảnh hưởng của liều lượng xúc tác (3.28), nồng độ PS (3.29), nồng độ TC (3.30), các ion lạ (3.32) tới hiệu quả xử lý TC.

Ảnh hưởng liều lượng vật liệu CoM/rGO đến khả năng phân hủy TC được nghiên cứu trong khoảng 0,1 g/L đến 0,3 g/L, với điều kiện tối ưu tại 0,2 g/L, đạt 99,1% (Hình 3.28). Tương tự, nồng độ PS tối ưu tại 1,0 g/L, đạt hiệu suất lên 99,1% (Hình 3.29) trong khi nồng độ TC ban đầu tối ưu tại 10 mg/L, đạt hiệu suất 97,18%. Các anion HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- trong dung dịch đều 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^- (Hình 3.32).



3.5.4.3. Động học quá trình phân hủy kháng sinh TC

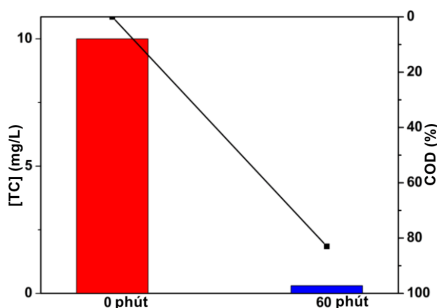
Quá trình phân hủy TC tuân theo mô hình động học giả bậc hai (Hình 3.31). Hệ số tương quan (R^2) nằm trong khoảng 0,889–0,969; trong khi hằng số tốc độ phản ứng (k) giảm khi nồng độ TC ban đầu tăng, từ 0,365 L. $mg^{-1} \cdot phút^{-1}$ ở nồng độ TC 5 mg/L và giảm xuống còn 0,003 L. $mg^{-1} \cdot phút^{-1}$ ở nồng độ 25 mg/L.



Hình 3.31. Mô hình động học bậc 0 (a), bậc 1 (b) và bậc 2 (c).

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

Sau 60 phút xử lý, hiệu quả loại bỏ COD đạt tới 83,20% (Hình 3.33), trong khi hiệu quả phân hủy xúc tác được xác định bằng phương pháp quang phổ UV-Vis đạt 97,18%. Sự khác biệt này phản ánh rằng 83,20% TC 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.



Hình 3.33. Kết quả phân tích COD của quá trình phân hủy TC.

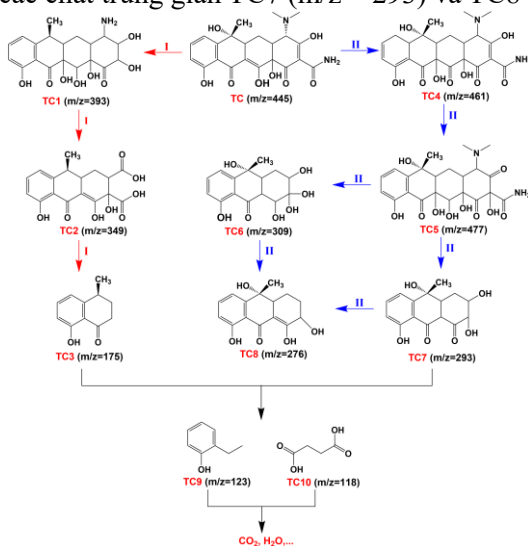
3.5.4.5. Các chất trung gian hình thành trong quá trình phân hủy TC

Quá trình phân hủy TC có thể theo hai con đường (Hình 3.34):

Con đường 1, quá trình khử methyl và khử amin, loại bỏ các nhóm thế methyl ($-\text{CH}_3$) và amin ($-\text{NH}_2$) trong phân tử TC, 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, hệ thống vòng chính trong cấu trúc phân tử bị phá và nhiều nhóm bị loại bỏ, hình thành TC3 ($m/z = 175$).

Con đường 2, TC chịu sự tấn công bởi các gốc oxi hóa, làm xuất hiện các nhóm hydroxyl và nhiều nhóm chức năng mới trên cấu trúc

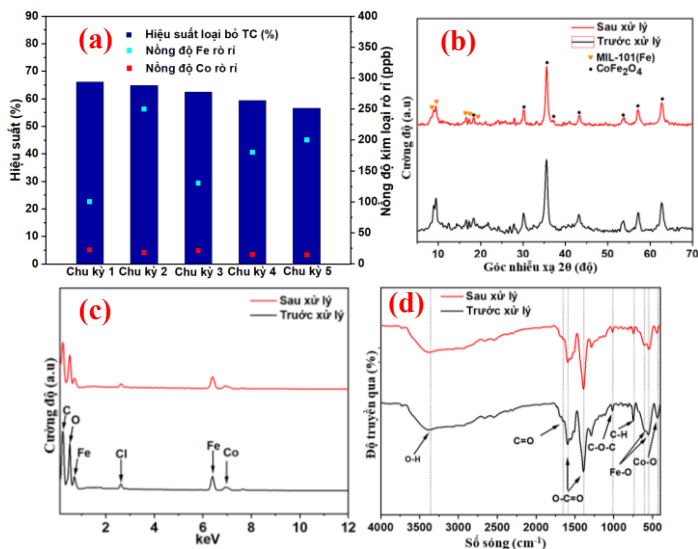
vòng, từ đó tạo thành TC4 ($m/z = 461$). Chất trung gian này tiếp tục bị oxi hóa và chức năng hóa, tạo thành TC5 ($m/z = 477$). Quá trình phân hủy của TC5 diễn ra phức tạp, bao gồm các phản ứng khử methyl, khử amin và khử amid, loại bỏ lần lượt các nhóm methyl, amin và amid để hình thành TC6 ($m/z = 309$). 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 ($m/z = 276$).



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

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

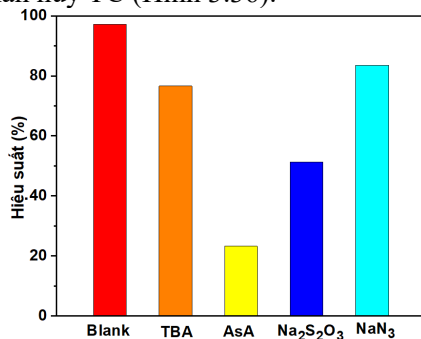
Sau mỗi chu kỳ, xúc tác CoM/rGO được thu hồi bằng nam châm, tái sinh bằng cách rửa với dung dịch ethanol 90% và nước DI. Kết quả cho thấy, vật liệu vẫn duy trì được hiệu suất 86,62% (Hình 3.35a). Phân tích cấu trúc, thành phần của vật liệu CoM/rGO sau quá trình tái sinh, tái sử dụng cho thấy CoM/rGO có độ bền hóa học cũng như tính ổn định cấu trúc cao sau 5 chu kỳ xử lý-tái sinh. Kết quả 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 đều 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 (QCVN 08:2023/BTNMT).



Hình 3.35. Hiệu suất xử lý và rò rỉ kim loại (a) và các phổ XRD (b), EDX (c), FT-IR (d) của CoM/rGO sau 5 chu kỳ phân hủy TC.

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

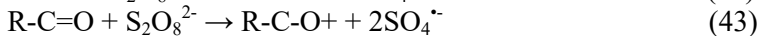
Các thí nghiệm bắt chắt oxy hoá hoạt động được thực hiện. Cụ thể, TBA được bổ sung để bắt gốc HO[•], Na₂S₂O₃ để bắt gốc SO₄^{•-}, AsA loại bỏ đồng thời các gốc O₂^{•-} và SO₄^{•-}, và NaN₃ để bắt oxy đơn (¹O₂). Kết quả cho thấy quá trình phân hủy TC là do các tác nhân oxy hóa (SO₄^{•-}, HO[•] và ¹O₂), trong đó SO₄^{•-} đóng vai trò chủ yếu, qua đó làm sáng tỏ cơ chế phản ứng phân hủy TC (Hình 3.36).



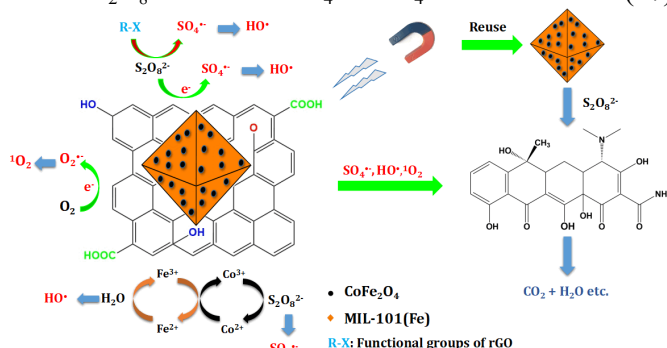
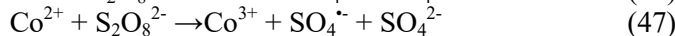
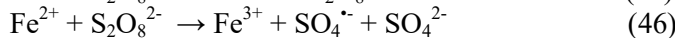
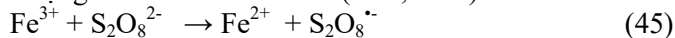
Hình 3.36. Kết quả ảnh hưởng của gốc tự do đến hiệu quả xử lý TC.

Cơ chế đề xuất cho quá trình phân hủy TC bằng quá trình kích hoạt PS xúc tác bởi hệ vật liệu CoM/rGO như sau:

i) 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 bề mặt tạo gốc tự do.

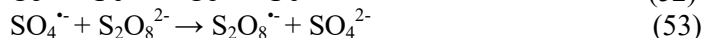


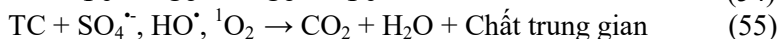
ii) Các ion Fe và Co có trong MIL-101(Fe) và CoFe_2O_4 phản ứng với PS. Các ion kim loại ở trạng thái oxi hóa thấp (Fe^{2+} , Co^{2+}) kích hoạt PS để tạo ra các gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$ có tính oxi hóa mạnh, đồng thời bị oxi hóa lên trạng thái oxi hóa cao hơn (Fe^{3+} , Co^{3+}).



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

iii) Các ion kim loại Fe và Co, cùng với các gốc tự do mạnh như $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{HO}^{\cdot}$, và $\text{O}_2^{\cdot-}$, 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 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$ với tính oxi hóa mạnh có thể tấn công trực tiếp vào hệ π liên hợp và các nhóm chức của TC.





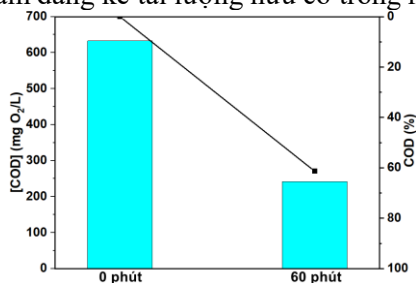
3.8. Xử lý mẫu nước thải thực tế

Mẫu nước thải từ trang trại chăn nuôi lợn tại huyện Chương Mỹ, Hà Nội có thông số như trong Bảng 3.2 được sử dụng làm đối tượng xử lý. Mẫu nước thải được xử lý sơ bộ bằng cách lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ 0,45 μm , nhằm loại bỏ phần lớn các chất rắn lơ lửng, cặn bẩn và các hạt không tan có mặt trong nước thải. Sau đó, mẫu nước được tiến hành phân tích các chỉ tiêu hóa lý cơ bản, gồm nồng độ các anion chính (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), nồng độ TC và giá trị COD (Bảng 3.14).

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

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

Hiệu suất phân hủy TC lên tới 70,25%, từ nồng độ ban đầu 31,17 mg/L xuống 9,27 mg/L. Kết quả đo COD cho thấy có 61,36% hàm lượng chất hữu cơ đã được khoáng hóa 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.

Các kết quả cho thấy 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 lớn của hệ CoM/rGO trong xử lý nước thải thực tế.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Quá trình thực hiện các nội dung nghiên cứu của luận án đã thu được những kết quả 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.
 - 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, 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 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 ở điều kiện tối ưu ([PS] = 1 g/L, pH 7,0, [TC] = 10 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 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.
3. Đã nghiên cứu quá trình xử lý TC trong nước bằng vật liệu xúc tác ba thành phần CoM/rGO.
 - Quá trình xử lý TC phụ thuộc vào 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 100% TC có nồng độ 10 mg/L bị phân hủy hoàn toàn.

- Quá trình phân huỷ TC chủ yếu do các gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ và $\text{HO}^{\cdot}$ và diễn ra theo con đường hai con đường chính: i) Phản ứng khử amin, loại bỏ nhóm thế và cắt bỏ các nhóm chức và, ii) Phản ứng oxi hóa và quá trình chuyển đổi cấu trúc, 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. Vật liệu CoM/rGO dễ dàng được thu hồi bằng nam châm, tái sinh bằng cách rửa với $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 90% và nước DI. Sau 5 vòng xử lý, vật liệu CoM/rGO vẫn đạt hiệu suất 86,62%; với thành phần và cấu trúc gần như không đổi so với ban đầu. Nồng độ Co và Fe nhả thải vào dung dịch là rất nhỏ (từ < giới hạn phát hiện ($156 \mu\text{g/L}$) đến $202 \mu\text{g/L}$ đối với Fe và từ $27 \mu\text{g/L}$ đến $35 \mu\text{g/L}$ đối với Co), thấp hơn đáng kể so với 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. 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 được đề xuất để có thể đánh giá tổng thể hiệu quả của kỹ thuật kích hoạt PS trong xử lý nước thải chứa dư lượng kháng sinh.

- Đánh giá độc tính của các chất trung gian trong quá trình xử lý.
- Xây dựng hệ pilot để xử lý nước thải thực tế từ hoạt động chăn nuôi và nước thải bệnh viện.
- Đánh giá hiệu quả kinh tế và môi trường.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ 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 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, 1-13. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5921>

Các công trình công bố có liên quan khác

1. 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).