



Original Article

# Sonodegradation of Sulfamethoxazole in Water Using Red Mud and Rice Husk Biochar Catalysis

Nguyen Thi Mai<sup>1,2</sup>, Dang Van Thanh<sup>1,3</sup>,  
Nguyen Manh Khai<sup>1</sup>, Tran Thi Minh Hang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry, Mo Bach, Thai Nguyen City, Thai Nguyen, Vietnam

<sup>3</sup>Thai Nguyen University of Medicine and Pharmacy,  
284 Luong Ngoc Quyen, Thai Nguyen City, Thai Nguyen, Vietnam

Received 12 November 2023

Revised 12 January 2024; Accepted 23 February 2024

**Abstract:** This research evaluated the effectiveness of sulfamethoxazole (SMX) antibiotic degradation in aqueous solution using red mud and rice husk biochar (RMC) as catalytic material for ultrasound-supported degradation process. Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were applied to study the characteristics of the catalytic material. The results demonstrated that the main components of RMC catalytic material are C, O, Si, and Fe elements with high weight percentage of 26.56%, 50.89%, 1.86% and 10.26%, respectively, and with high crystallized mix ratio. These are beneficial for SMX degradation reactions in water under the effect of ultrasound irradiation. The SMX degradation products were analyzed using High-performance liquid chromatography (HPLC). The effect of pH, contact time, initial concentration, and catalyst weight on degradation effectiveness were also investigated. The highest degradation efficiency of 75% at the treated rate of 15 mg SMX/g RMC was observed at pH = 3, contact time of 180 minutes, initial concentration of 20 mg SMX/L. This suggested a new solution to utilize the waste resources for waste treatment.

**Keywords:** Red mud, rice husk biochar, sulfamethoxazole, Fe, ultrasound.

\* Corresponding author.

E-mail address: [hangttm@hus.edu.vn](mailto:hangttm@hus.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuces.5035>

# Phân hủy siêu âm kháng sinh sulfamethoxazole trong nước sử dụng vật liệu xúc tác bùn đỏ và than sinh học từ trấu

Nguyễn Thị Mai<sup>1,2</sup>, Đặng Văn Thành<sup>1,3</sup>,  
Nguyễn Mạnh Khải<sup>1</sup>, Trần Thị Minh Hằng<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,  
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên,  
Đường Mỏ Bạch, Thành phố Thái Nguyên, Thái Nguyên, Việt Nam

<sup>3</sup>Trường Đại học Y- Dược, Đại học Thái Nguyên,  
284 Đường Lương Ngọc Quyến, Thành phố Thái Nguyên, Thái Nguyên, Việt Nam

Nhận ngày 12 tháng 11 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 01 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 02 năm 2024

**Abstract:** Nghiên cứu này được thực hiện để đánh giá hiệu quả của việc sử dụng bùn đỏ và than trấu (RMC) làm vật liệu xúc tác cho quá trình phân hủy bằng siêu âm nhằm loại bỏ kháng sinh Sulfamethoxazole (SMX) trong nước. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được thực hiện để khảo sát tính chất của vật liệu xúc tác. Kết quả cho thấy, vật liệu RMC có chứa các nguyên tố C, O, Si và Fe với tỉ lệ % theo khối lượng lớn (lần lượt là 26,56%, 50,89%, 1,86% và 10,26%) và thành phần pha tinh thể cao nên rất thuận lợi cho các phản ứng phân hủy SMX trong nước dưới sự tác động của bức xạ siêu âm. Ảnh hưởng của các yếu tố như pH, thời gian, nồng độ đầu và khối lượng xúc tác cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy tại pH = 3, thời gian 180 phút, nồng độ đầu 20 mg/L và liều lượng vật liệu RMC 1,0 g/L thì hiệu suất phân hủy SMX đạt giá trị lớn nhất 75% và 15 mg SMX được xử lý bằng 1 g vật liệu RMC. Nghiên cứu này mở ra một hướng mới trong tận dụng nguồn chất thải để xử lý chất thải đạt hiệu quả cao.

**Từ khóa:** Bùn đỏ, than trấu, sulfamethoxazole, Fe, siêu âm.

## 1. Mở đầu

Sulfamethoxazole (SMX) là kháng sinh thuộc nhóm sulfonamide được sử dụng trong điều trị nhiễm trùng cho người, động vật, thủy sản, gia cầm, trong đó khoảng 50% SMX không được hấp thụ và bị thải ra môi trường đất và nước [1-3]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng SMX là một loại kháng sinh bền có chứa các nhóm chức có thể chống lại khả năng phân hủy sinh học [1],

do đó SMX tích lũy lâu dài trong nước và đất và trở thành một chất ô nhiễm. SMX được tích lũy sinh học trong chuỗi thức ăn, đồng thời thúc đẩy sự phát triển và lây lan của vi khuẩn và gen kháng kháng sinh, gây nguy cơ đáng kể cho môi trường và sức khỏe con người [1, 4, 5]. Vì vậy, tìm cách loại bỏ kháng sinh SMX ra khỏi môi trường nước đang là vấn đề cấp thiết hiện nay.

Hiện nay, có rất nhiều công nghệ được sử dụng để loại bỏ kháng sinh ra khỏi nguồn nước

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hangttm@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5035>

như hấp phụ, quang hóa, quang xúc tác, ozon hóa, phân hủy sinh học, oxy hóa điện hóa, xử lý hiếu khí, xử lý kỵ khí, công nghệ màng sinh học, đông tụ/keo tụ/lắng đọng. Các phương pháp này có ưu điểm như: i) Dễ thực hiện và chi phí thấp; ii) Không tạo thành các hợp chất bromate; iii) Có thể áp dụng ở quy mô lớn trong xử lý nước uống; iv) nâng cao khả năng phân hủy chất hữu cơ có độ bền cao và phá vỡ các vật liệu chịu nhiệt; v) Có thể kết hợp với các công nghệ khác; vi) Giảm mùi và cải thiện hiệu suất loại bỏ các chất dinh dưỡng; vii) Linh hoạt trong vận hành, giảm thời gian lưu thủy lực, yêu cầu không gian nhỏ, nồng độ sinh khối cao và tăng thời lưu trú sinh khối; và viii) Giảm thời gian lưu giữ của quá trình xử lý nước thải [6]. Tuy nhiên, các phương pháp này cũng có những hạn chế: i) Quá trình thu hồi sản phẩm thường yêu cầu hệ thống chung cất đất tiên, khả năng của chất hấp phụ cũng giảm dần theo số chu kỳ sử dụng; ii) Sự thâm nhập của ánh sáng bị hạn chế do độ đục của dung dịch, quá trình đòi hỏi nhiều năng lượng, chi phí cao; iii) Tốc độ trao đổi chất của vi sinh vật có thể giảm (do tiếp xúc với nước thải có chứa kháng sinh), do đó ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý sinh học nước thải; iv) Không được sử dụng phổ biến do chi phí cho vật liệu làm điện cực cao, hiệu suất dòng điện thấp, tiêu hao nhiều năng lượng; v) Có hiệu quả cao hơn khi loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ trong nước thải (các chất dinh dưỡng và mầm bệnh); vi) Chi phí đầu tư, vận hành và bảo trì cao; vii) Người vận hành cần phải có kỹ năng trong lĩnh vực xử lý nước bằng phương pháp sinh học, đòi hỏi phải giám sát hàng năm để đảm bảo vi khuẩn trên vật mang vẫn đang phát triển mạnh; và viii) Vì quá trình đông tụ là một quá trình đòi hỏi phụ gia nên việc bổ sung hóa chất có thể tạo ra một lượng lớn bùn cần được xử lý và loại bỏ sau khi xử lý. Để khắc phục những vấn đề này, trong những năm gần đây, phương pháp siêu âm được sử dụng: i) Giúp loại bỏ/phân hủy kháng sinh trong thời gian ngắn với hiệu suất cao; ii) Không tạo ra dòng thải thứ cấp; iii) Không cần bổ sung hóa chất hoặc giảm việc tiêu thụ các chất oxy hóa, axit khoáng, muối sắt [7] nên thân thiện với môi trường; và iv) Tiêu thụ năng lượng thấp so với các công nghệ khử

nhuộm truyền thống [8]. Siêu âm được tạo ra nhờ hiệu ứng áp điện (tạo ra nhờ tương tác giữa áp suất cơ học và điện áp) hoặc hiện tượng từ giảo (sinh ra trong trường điện từ) [9]. Siêu âm có thể truyền năng lượng mạnh và tạo ra tác động đáng kể giữa các bề mặt khi nó được lan truyền trong chất khí, chất lỏng hoặc chất rắn [10, 11]. Nhờ năng lượng mạnh và sự lan truyền đó, các gốc tự do như  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OOH}$  hay  $\text{O}_2^-$ ,... [12, 13] được tạo ra tấn công vào phân tử các chất ô nhiễm như các kháng sinh như ofloxacin [14], dicloxacillin [15], G. Penicillin, ciprofloxacin, norfloxacin, oxacillin, cloxacillin, cephalexin, cephadroxy, ... [16, 17] để phân hủy thành các phân tử nhỏ hơn, thân thiện với môi trường hơn. Tuy nhiên, nếu chỉ sử dụng siêu âm thì hiệu quả phân hủy kháng sinh chưa cao do năng lượng chưa đủ mạnh do đó nhiều vật liệu như  $\text{RH/Fe}_3\text{O}_4$  [18],  $\text{MgO@CNT}$ ,  $\text{rGO/CdW}_4$  [19], Ca-doped ZnO nanoparticles [20], nano-TiO<sub>2</sub> [21], Cu/ZnO và Ni/ZnO [22], bùn đỏ/bã mía/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [23],... được sử dụng làm xúc tác để tăng cường quá trình phân hủy kháng sinh. Tuy nhiên, các vật liệu này thường đắt tiền, phương pháp chế tạo phức tạp, có thể tạo ra chất thải thứ cấp trong quá trình chế tạo,... do đó hướng phát triển phương pháp chế tạo vật liệu đơn giản, không tạo ra chất thải thứ cấp từ chất thải từ ngành công nghiệp (bùn đỏ, bùn xi măng, bùn thải từ nhà máy xử lý nước,...) và nông nghiệp (trấu, vỏ lạc, xơ dừa, lõi ngô, mùn cưa,...) đang được quan tâm hiện nay.

Bùn đỏ là chất thải của ngành công nghiệp sản xuất nhôm từ quặng bauxit theo công nghệ Bayer với lượng thải hàng triệu tấn mỗi năm. Bùn đỏ có chứa các nguyên tố kim loại như Fe, Al, Si, Ti,... với hàm lượng cao nên rất thuận lợi để làm nguồn nguyên liệu chế tạo vật liệu xúc tác. Trong khi đó, than trấu, được chế tạo từ vỏ trấu chứa các thành phần chính như C, Si, O,... với cấu trúc xốp [24] rất thuận lợi cho các quá trình xử lý khi được kết hợp với các vật liệu xúc tác để tận dụng lợi thế sẵn có, giá thành thấp. Do đó, nếu được kết hợp với nhau, tổ hợp bùn đỏ và than trấu có thể giúp giảm sự kết tụ của bùn đỏ, tăng khả năng xúc tác của vật liệu và giảm giá thành xử lý. Tuy nhiên, các nghiên cứu đề cập

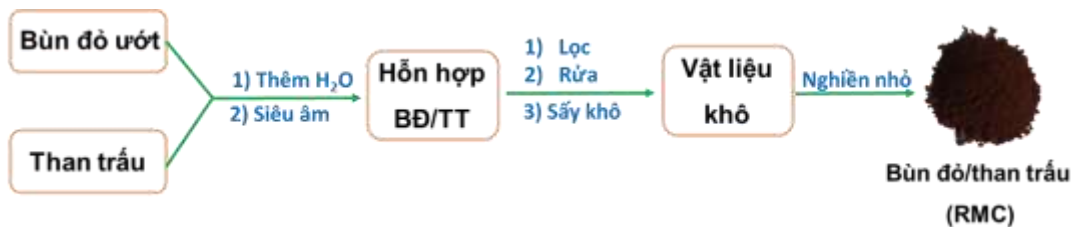
đến khả năng phân hủy siêu âm kháng sinh sulfamethoxazole trong nước sử dụng vật liệu xúc tác bùn đỏ và than trâu hiện chưa có các công bố nào đề cập đến.

Xuất phát từ các vấn đề trên, trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp từ bùn đỏ và than trâu chế tạo thông qua quá trình thẩm thấu với sự hỗ trợ của siêu âm được lựa chọn làm xúc tác giúp nâng cao hiệu suất phân hủy kháng sinh SMX. Ưu điểm của cách tiếp cận này là hiệu quả về mặt kinh tế cũng như về mặt môi trường, và đáp ứng mục tiêu của chiến lược lấy chất thải xử lý chất thải.

## 2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguyên liệu

Bùn đỏ được lấy từ nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai, Lâm Đồng, trong khi than trâu được thu thập tại các nhà máy xay xát trên thị trường. Sulfamethoxazole được mua từ Merck (Đức). Nước sử dụng trong các thí nghiệm là nước cất hai lần.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo vật liệu từ bùn đỏ và than trâu (RMC).

### 2.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý SMX

#### 2.4.1. Ảnh hưởng của vật liệu

Cân 0,15 g vật liệu RM, RH và RMC cho vào 3 bình tam giác có chứa 150 mL dung dịch SMX 20 mg/L, pH = 3 trước khi đặt các bình này và siêu âm có tần số 40 kHz, công suất 600 W trong 180 phút. Cứ sau 30 phút, hút 10 mL dung dịch mang ly tâm để loại hết vật liệu dư thừa trước khi được lọc qua đầu lọc micro với đường kính lỗ lọc 22  $\mu$ m. Dung dịch thu được được đem

### 2.2. Chế tạo vật liệu xúc tác từ bùn đỏ/than trâu

Than trâu (RH) được chế tạo theo nghiên cứu trước của nhóm [24]. Vật liệu tổ hợp được chế tạo như sau: cho 1 g than trâu và 10 g bùn đỏ ướt (RM) vào cốc thủy tinh chứa 500 mL nước cất, khuấy nhẹ sau đó đặt cốc vào trong bể siêu âm trong 3 giờ. Vật liệu được lọc, rửa bằng nước cất đến pH = 7 trước khi được sấy ở 80 °C trong 48 giờ thu được vật liệu bùn đỏ/than trâu (RMC) (Hình 1).

### 2.3. Đặc trưng tính chất vật liệu

Đặc điểm hình thái của vật liệu được khảo sát sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo trên máy Jeol TEM 2100F, trong khi đó giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên nhiễu xạ kế tia X (D2 PHASER) với góc quét từ 20 đến 80°, phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được ghi trên máy FESEM JEOL JSM-6700F.

đo trên máy HPLC (UHPLC 2996 của hãng Water) để xác định nồng độ SMX còn lại.

#### 2.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH và thời gian

Cân 0,15 g vật liệu RMC cho vào bình tam giác có chứa 150 mL dung dịch SMX có nồng độ 20 mg/L và pH lần lượt là 3, 5, 7 và 9. Sau đó, các bình được đặt trong bể siêu âm có tần số 40 kHz, công suất 600 W trong 180 phút. Cứ sau 30 phút, 10 mL dung dịch được lấy ra ly tâm để loại bỏ hết vật liệu trước khi mang đo nồng độ dung dịch SMX còn lại bằng máy HPLC (UHPLC 2996 của hãng Water).

### 2.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ

0,15 g vật liệu RMC được cho vào các bình tam giác có chứa 150 mL dung dịch SMX nồng độ lần lượt là 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L và 150 mg/L tại pH = 3. Các bình được đặt trong bể siêu âm. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.4.1.

### 2.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của liều lượng vật liệu

Thêm 0,03 g; 0,06 g; 0,09 g; 0,12 g; 0,15 g và 0,18 g vật liệu RMC lần lượt vào các bình tam giác có chứa 150 mL dung dịch SMX (trung ứng với liều lượng 0,2 g/L; 0,4 g/L; 0,6 g/L; 0,8 g/L; 1,0 g/L và 1,2 g/L) với nồng độ đầu là 20 mg/L, pH = 3. Các bình sau đó được đặt trong bể siêu âm. Các bước tiếp theo được thực hiện như trong phần 2.4.1.

Các thí nghiệm trên đều được lặp lại 3 lần.

### 2.5. Xác định nồng độ SMX trong nước và tính hiệu quả xử lý

Xây dựng đường chuẩn: pha các dung dịch SMX với nồng độ là 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 và 7,5 mg/L. Đo thời gian lưu của các dung dịch trên máy UHPLC 2996 của hãng Water, từ đó tính ra diện tích pic. Kết quả chỉ ra rằng sự phụ

thuộc của nồng độ SMX vào diện tích pic trong dung dịch tuân theo phương trình  $y = -4,77.e^4x + 2,81.e^4$ , với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9988$ .

Hiệu suất quá trình xử lý SMX được tính theo công thức:

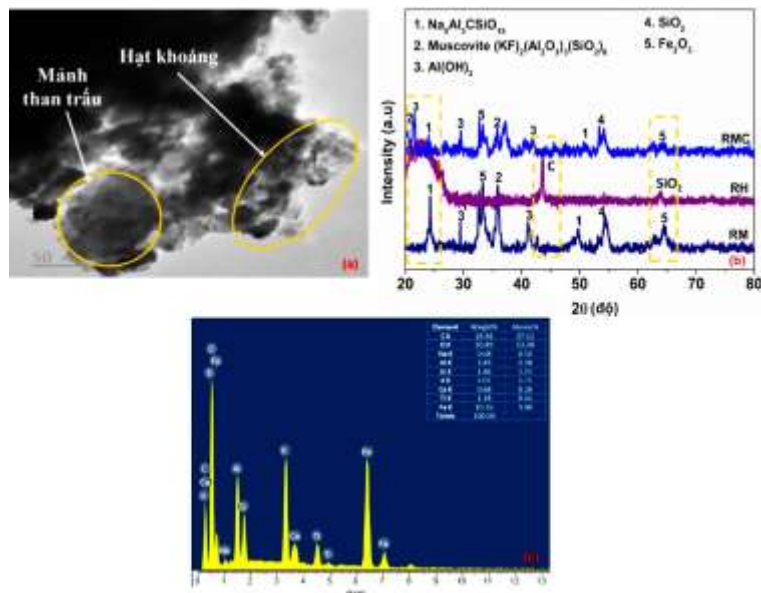
$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

Trong đó,  $C_0$ : nồng độ SMX ban đầu (mg/L);  $C_t$ : nồng độ SMX tại thời gian xử lý t (mg/L).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng tính chất của vật liệu

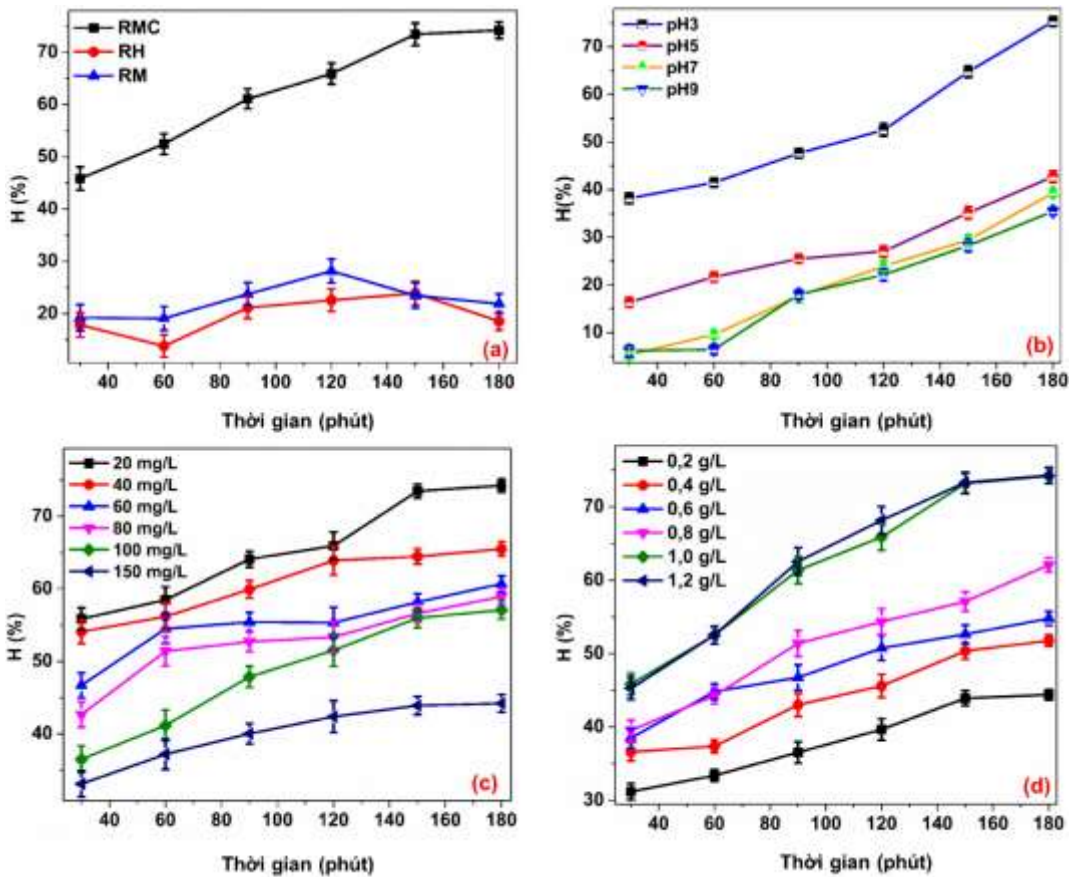
Hình 2a là ảnh TEM của vật liệu. Có thể thấy, vật liệu gồm các mảnh than trắng xếp xen kẽ với các hạt khoáng của bùn đỏ tạo thành cấu trúc xốp. Kết quả nhiễu xạ tia X (Hình 2b) cho thấy bùn đỏ gồm các thành phần khoáng chủ yếu như  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{CSiO}_{15}$ ; muscovite ( $(\text{KF})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})$ ); gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); quartz ( $\text{SiO}_2$ ) và hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [25]. Trong khi đó, than trắng gồm 3 pic chính tại  $2\theta = 22,8^\circ$ ;  $43,7^\circ$  và  $63,9^\circ$  tương ứng với C/SiO<sub>2</sub> vô định hình, C tinh thể và SiO<sub>2</sub> tinh thể [24].



Hình 2. Ảnh TEM (a), phổ XRD (b), và EDX (c) của vật liệu.

Khi than trấu tổ hợp với bùn đỏ thành vật liệu RMC, thành phần khoáng muscovite và gibbsite tại vị trí  $2\theta = 20,4^\circ$  và  $21,5^\circ$  xuất hiện do sự chuyển pha từ vô định hình (trong bùn đỏ) sang pha tinh thể (trong RMC) [26]. Trong khi đó, cường độ các pic tại  $2\theta = 24,0^\circ; 33,4^\circ; 35,8^\circ; 41,1^\circ$  và  $64,6^\circ$  giảm đi so với của bùn đỏ; các pic của than trấu cũng giảm đi hoặc biến mất. Điều này chứng tỏ vật liệu RMC là sự tổ hợp của bùn đỏ và than trấu.

Hình 2c đưa ra kết quả thành phần nguyên tố của vật liệu RMC. Có thể thấy, thành phần chính của vật liệu gồm C, O, Si và Fe với tỉ lệ khối lượng lần lượt là 26,56%; 50,89%; 1,86% và 10,26%, những thành phần quan trọng của vật liệu xúc tác. Kết hợp với kết quả XRD và TEM trên có thể nhận thấy tổ hợp bùn đỏ và than trấu có thể giúp giảm sự kết tụ của bùn đỏ, tăng khả năng xúc tác của vật liệu khi được làm tác nhân cho các phản ứng và giảm giá thành xử lý.



Hình 3. Ảnh hưởng của vật liệu (a), pH (b), nồng độ (c) và khối lượng vật liệu (d) đến hiệu suất phân hủy SMX.

### 3.2. Ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất xử lý SMX

Vật liệu được sử dụng có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phân hủy SMX trong dung dịch. Kết quả được đưa ra trong Hình 3a. Từ Hình 3a có thể thấy, khi bùn đỏ và than trấu được tổ hợp thành vật liệu xúc tác RMC, hiệu suất phân hủy

SMX trong 30 phút đầu tăng khoảng 2,6 lần so với RH và 2,4 lần so với RM. Khi thời gian xử lý tăng lên 180 phút, hiệu suất tăng lần lượt 4,0 lần và 3,4 lần. Hiệu suất phân hủy SMX của RH và RM tăng không đáng kể khi thời gian xử lý tăng lên trong khi hiệu suất phân hủy SMX bằng RMC tăng mạnh khi thời gian xử lý tăng từ 30 min (45%) lên 180 phút (74,25%). Điều này

chứng tỏ sự tổ hợp của bùn đỏ và than trấu giúp cải thiện hiệu suất phân hủy SMX lên đáng kể. So sánh với vật liệu bùn đỏ biến tính bằng sodium persulfate (B3), hiệu suất phân hủy SMX bằng vật liệu RMC (62%) cao hơn đáng kể so với B3 (50% sau 90 phút, 2 g/L B3, 0,8 g/L SMX) [27]. Điều đó chứng tỏ ưu thế của vật liệu bùn đỏ biến tính bằng than trấu trong việc loại bỏ kháng sinh SMX so với biến tính bằng vật liệu khác.

Giá trị pH của dung dịch đầu ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất phân hủy kháng sinh SMX của vật liệu RMC như được chỉ ra trong Hình 3b. Tại pH = 3,0, quá trình phân hủy đạt hiệu quả tốt nhất với hiệu suất 74,3% sau 180 phút sau đó giảm dần khi pH tăng dần từ 3,0 đến 9,0. Điều này có

thể giải thích như sau: i) Tại pH < 4,5, SMX tồn tại ở dạng ion dương (SMX<sup>+</sup>), trong dạng ion âm (SMX<sup>-</sup>) xuất hiện khi pH > 4,5 như chỉ ra trong Hình 4 [28]; và ii) Bề mặt RMC có chứa nhiều O như đã chỉ ra trong phổ EDX nên tích điện âm hơn (O<sup>δ-</sup>). Do đó, tại pH = 3,0, SMX được loại bỏ khỏi dung dịch nhờ tác dụng đồng thời của quá trình phân hủy bằng vật liệu xúc tác RMC<sup>+</sup> siêu âm và nhờ quá trình hấp phụ xảy ra do tương tác tĩnh điện giữa hai bề mặt tích điện dương của SMX và bề mặt tích điện âm của vật liệu. Vì vậy, hiệu suất loại bỏ SMX đạt tốt nhất tại pH = 3,0 (phù hợp với kết quả đạt được trong nghiên cứu của A. Ioannidi và cộng sự [27], Jinshuai Ba và cộng sự [23]) và được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 4. Các dạng khác nhau của kháng sinh SMX theo giá trị pH.

Nồng độ đầu của dung dịch cũng là một yếu tố ảnh hưởng lớn đến hiệu suất xử lý. Kết quả được đưa ra trong Hình 3c. Nhìn chung, hiệu suất phân hủy SMX tăng khi thời gian siêu âm tăng từ 30 phút lên 180 phút ở tất cả các nồng độ khảo sát. Khi nồng độ đầu tăng từ 20 mg/L đến 150 mg/L, hiệu suất xử lý giảm từ 74,25% xuống còn 44,22% sau 180 phút siêu âm là do khi nồng độ tăng, lượng SMX cần phân hủy tăng nhưng tốc độ tạo gốc tự do như 'OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>' hay 'OOH, lượng chất xúc tác, nồng độ oxy hòa tan, cường độ siêu âm và thời gian siêu âm không đổi trong quá trình phân hủy. Do đó khi tăng nồng độ ban đầu thì hiệu suất phân hủy xúc tác giảm [12]. Như vậy, hiệu suất xử lý SMX đạt tốt nhất ở nồng độ khảo sát là 20 mg/L. Do đó, nồng độ này được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ngoài ra, liều lượng vật liệu xúc tác RMC cũng tác động đáng kể hiệu suất phân hủy SMX (hình 3d). Hiệu suất phân hủy tăng khi liều lượng vật liệu xúc tác sử dụng tăng từ 0,2 g/L (44,42%)

lên 1,0 g/L (74,3%). Điều này có thể giải thích do khi tăng liều lượng vật liệu xúc tác, số tâm xúc tác tăng lên do đó khả năng phân hủy các phân tử kháng sinh SMX cũng tăng lên [29]. Sau đó hiệu suất tăng không đáng kể khi liều lượng vật liệu RMC tăng lên 1,2 g/L do khi đó khả năng phân hủy SMX của vật liệu đã đạt cực đại. Vì vậy, lựa chọn 1,0 g/L là liều lượng vật liệu tối ưu cho quá trình phân hủy kháng sinh.

Để đánh giá khả năng xử lý SMX trên 1 g hoặc 1 mg/L vật liệu, lượng SMX xử lý được được tính toán như sau: lấy điều kiện tối ưu khi khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu theo hình 3(d) với thể tích dung dịch là 150 mL, nồng độ SMX ban đầu là 20 mg/L, tính theo liều lượng tối ưu 1,0 g/L, với hiệu suất hấp phụ là 74,3% từ đó tính được lượng chất bị phân hủy được tính theo khối lượng bị phân hủy trên 1 g vật liệu trong 1 L dung dịch là:

$$\frac{20 * 74,3}{100} = 14,86 \text{ (mg. g}^{-1}. \text{L}^{-1}\text{)}$$

### 3.3. Cơ chế quá trình phân hủy SMX

Như đã phân tích trong phần 3.2, quá trình loại bỏ kháng sinh khỏi dung dịch xảy ra theo 2 cơ chế: i) Quá trình phân hủy SMX nhờ vật liệu

RMC + siêu âm; và ii) quá trình hấp phụ xảy ra do tương tác tĩnh điện. Hai quá trình này xảy ra đồng thời. Cơ chế của quá trình được đề xuất trong Hình 5.



Hình 5. Cơ chế quá trình xử lý SMX: phân hủy SMX dưới tác dụng đồng thời của RMC và siêu âm (a) và quá trình hấp phụ SMX lên bề mặt RMC do tương tác tĩnh điện (b).

Dưới tác dụng của sóng siêu âm, các bong bóng được hình thành trong lòng chất lỏng và tiếp tục phát triển cho đến đạt kích thước tối đa và vỡ ra sinh ra áp suất cao (500 bar) và nhiệt độ định xứ cao ( $5000^\circ\text{C}$ ). Ở nhiệt độ và áp suất này, các phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{O}_2$  trong dung dịch bị kích thích sinh ra gốc tự do  $\cdot\text{OH}$ . Các gốc tự do này kết hợp với nhau tạo ra  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sau đó,  $\text{H}_2\text{O}_2$  tương tác với  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$  trong vật liệu RMC tạo ra gốc  $\cdot\text{OH}$  [29]. Các gốc này tấn công vào phân tử SMX và phân hủy SMX do đó nồng độ SMX trong dung dịch giảm dần. Đồng thời, do quá trình xử lý thực hiện ở  $\text{pH} = 3$  nên SMX tồn tại ở dạng  $\text{SMX}^+$  sẽ xảy ra quá trình hấp phụ do tương tác tĩnh điện với  $\text{O}^{\delta-}$  trên bề mặt vật liệu.

sự kết hợp giữa bùn đỏ và than trâu tạo thuận lợi cho các phản ứng phân hủy SMX trong nước. Sự phân hủy của SMX được khảo sát thông qua các tham số pH, thời gian, nồng độ đầu và khối lượng xác tác. Kết quả cho thấy khả năng phân hủy kháng sinh SMX đạt tối ưu tại điều kiện  $\text{pH} = 3$ , nồng độ đầu  $20\text{ mg/L}$ , thời gian xử lý  $180\text{ min}$ , liều lượng vật liệu RMC là  $1,0\text{ g/L}$ . Lượng SMX xử lý được trên  $1\text{ g}$  vật liệu SMX là  $14,86\text{ mg}$ . Cơ chế phân hủy SMX xảy ra do sự kết hợp của hiệu ứng siêu âm + vật liệu xúc tác và quá trình hấp phụ do tương tác tĩnh điện giữa  $\text{SMX}^+$  và bề mặt vật liệu. Do đó, kết quả nghiên cứu này mở ra khả năng xử lý nước thải chứa SMX ở quy mô lớn với giá thành hợp lý theo hướng dùng chất thải xử lý chất thải.

### 4. Kết luận

Bùn đỏ và than trâu đã được tận dụng chế tạo thành vật liệu xúc tác cho quá trình phân hủy siêu âm kháng sinh SMX trong nước. Các kết quả TEM, XRD và EDX cho thấy vật liệu xúc tác gồm các nguyên tố C, O, Si và Fe với cấu trúc là

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 105.08-2021.32.



## Tài liệu tham khảo

- [1] S. Larcher, V. Yargeau, Biodegradation of Sulfamethoxazole: Current Knowledge And Perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, No. 96, 2012, pp. 309-318, <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4326-3>.
- [2] H. I. Park, J. S. Kim, D. K. Kim, Y. J. Choi, D. Pak, Nitrate-Reducing Bacterial Community in a Biofilm-Electrode Reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 39, No. 3, 2006, pp. 453-458, <https://doi.org/10.1016/j.ymb.2006.02.020>.
- [3] L. Szpyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli, S. Specchia, Removal of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> from Water by Electrochemical Reduction in Different Reactor Configurations, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 66, Iss. 1-2, 2006, pp. 40-50, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.020>.
- [4] S. Zhang, H. L. Song, X. L. Yang, K. Y. Yang, X. Y. Wang, Effect of Electrical Stimulation on the Fate of Sulfamethoxazole and Tetracycline with their Corresponding Resistance Genes in Three-Dimensional Biofilm-Electrode Reactors, *Chemosphere*, Vol. 164, 2016, pp. 113-119, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.076>.
- [5] P. Kovalakova, L. Cizmas, T. J. M. Donald, B. Marsalek, M. Feng, V. K. Sharma, Occurrence and Toxicity of Antibiotics in the Aquatic Environment: A Review, *Chemosphere*, Vol. 251, 2020, pp. 126351, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>.
- [6] O. A. Ajala, S. O. Akinnowo, A. Bamisaye, D. T. Adedipe, M. O. Adesina, O. A. O. Akan, T. A. Adebuseyi, A. T. Ojedokun, K. A. Adegoke, O. S. Bello, Adsorptive Removal of Antibiotic Pollutants from Wastewater Using Biomass/Biochar-Based Adsorbents, *RSC Advances*, Vol. 13, Iss. 7, 2023, pp. 4678-4712, <https://doi.org/10.1039/D2RA06436G>.
- [7] F. V. D. Andrade, R. Augusti, G. M. D. Lima, Ultrasound for the Remediation of Contaminated Waters with Persistent Organic Pollutants: A Short Review, *Ultrason Sonochem*, Vol. 78, 2021, pp. 105719, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105719>.
- [8] S. Yuan, C. Li, Y. Zhang, H. Yu, Y. Xie, Y. Guo, W. Yao, Ultrasound as an Emerging Technology for the Elimination of Chemical Contaminants in Food: A Review, *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 109, 2021, pp. 374-385, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.048>.
- [9] G. Musielak, D. Mierzwa, J. Kroehnke, Food Drying Enhancement by Ultrasound - A Review, *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 56, 2016, pp. 126-141, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.08.003>.
- [10] Q. Yu, L. Fan, J. Li, A Novel Process for Asparagus Polyphenols Utilization by Ultrasound Assisted Adsorption and Desorption Using Resins, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 63, 2020, pp. 104920, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104920>.
- [11] T. Liao, Y. Xi, L. Zhang, J. Li, K. Cui, Removal of Toxic Arsenic (As (III)) from Industrial Wastewater by Ultrasonic Enhanced Zero-Valent Lead Combined with CuSO<sub>4</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 408, 2021, pp. 124464, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124464>.
- [12] Y. Lv, M. Sui, X. Lv, J. Xie, Piezoelectric Catalytic Performance of BaTiO<sub>3</sub> for Sulfamethoxazole Degradation, *Environmental Science: Water Research & Technology*, Vol. 8, Iss. 12, 2022, pp. 3007-3018, <https://doi.org/10.1039/D2EW00314G>.
- [13] P. A. Mangrulkar, S. P. Kamble, M. M. Joshi, J. S. Meshram, N. K. Labhsetwar, S. S. Rayalu, Photocatalytic Degradation of Phenolics by N-Doped Mesoporous Titania under Solar Radiation, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2012, 2012, <https://doi.org/10.1155/2012/780562>.
- [14] E. Hapeshi, A. Achilleos, A. Papaioannou, L. Valanidou, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. F. Kassinos, Sonochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solutions, *J. Water Science & Technology*, Vol. 61, Iss. 12, 2010, pp. 3141-3146, <https://doi.org/10.2166/wst.2010.921>.
- [15] P. V. Guzman, J. S. Agredo, A. L. G. Aguirre, O. F. Acosta, C. Petrier, R. A. T. Palma, Enhancement and Inhibition Effects of Water Matrices During the Sonochemical Degradation of the Antibiotic Dicloxacillin, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 22, 2015, pp. 211-219, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.006>.
- [16] A. Almasi, A. Dargahi, M. Mohamadi, H. Biglari, F. Amirian, M. Raei, Removal of Penicillin G by Combination of Sonolysis and Photocatalytic (Sonophotocatalytic) Process from Aqueous Solution: Process Optimization Using Rsm (Response Surface Methodology), *Electron Physician*, Vol. 8, Iss. 9, 2016, pp. 2878-2887, <https://doi.org/10.19082/xx>.
- [17] E. A. S. Galvis, D. M. Rodríguez, L. I. Pineda, M. Ibáñez, F. Hernández, A. M. Lasso, R. A. T. Palma, Sonochemical Degradation of Antibiotics from Representative Classes-Considerations on

- Structural Effects, Initial Transformation Products, Antimicrobial Activity and Matrix, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 50, 2019, pp. 157-165, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.012>.
- [18] T. Q. Toan, N. T. Mai, H. M. Trang, P. V. Hao, D. V. Thanh, Ultrasonic-Assisted Synthesis of Magnetic Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Rice Husk Biochar Based Photocatalysts for Ciprofloxacin Photodegradation in Aqueous Solution, *RSC Advances*, Vol. 13, No. 16, 2023, pp. 11171-11181, <https://doi.org/10.1039/D3RA00178D>.
- [19] E. C. Gaudino, E. Canova, P. Liu, Z. Wu, G. Cravotto, Degradation of Antibiotics in Wastewater: New Advances in Cavitation Treatments. *Molecules*, Vol. 26, No. 617, 2021, <https://doi.org/10.3390/molecules26030617>.
- [20] A. Bembibre, M. Benamara, M. Hjjiri, E. Gómez, H. R. Alamri, R. Dhahri, A. Serra, Visible-Light Driven Sonophotocatalytic Removal of Tetracycline Using Ca-Doped ZnO Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 427, 2022, pp. 132006, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132006>.
- [21] O. S. Ayanda, S. M. Nelana, L. F. Petrik, E. B. Naidoo, Nano-TiO<sub>2</sub>, Ultrasound and Sequential Nano-TiO<sub>2</sub>/Ultrasonic Degradation of N-Acetyl-Para-Aminophenol from Aqueous Solution. *Journal of Water and Health*, Vol. 15, No. 6, 2017, pp. 1015-1027, <https://doi.org/10.2166/wh.2017.145>.
- [22] K. Khan, F. Khitab, J. Shah, M. R. Jan, Ultrasound Assisted Photocatalytic Degradation of Isoproturon and Triasulfuron Herbicides Using Visible Light Driven Impregnated Zinc Oxide Catalysts. *Sustainable Environment Research*, Vol. 33, No. 24, 2023, <https://doi.org/10.1186/s42834-023-00184-9>.
- [23] J. Ba, G. Wei, L. Zhang, Q. Li, Z. Li, J. Chen, Preparation and Application of a New Fenton-Like Catalyst from Red Mud for Degradation of Sulfamethoxazole, *Environmental Technology*, Vol. 43, No. 19, 2022, pp. 2922-2933, <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1909659>
- [24] T. Q. Toan, T. K. Ngan, D. T. Huong, P. A. Le, N. T. Thuy, N. N. Huy, D. V. Thanh, N. M. Khai, N. T. Mai, Green and Facile Synthesis of Porous SiO<sub>2</sub>@C Adsorbents from Rice Husk: Preparation, Characterization and their Application in Removal of Reactive Red 120 in Aqueous Solution, *ACS Omega*, Vol. 8, No. 11, 2023, pp. 9904-9918, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07034>.
- [25] N. T. Mai, N. M. Khai, P. T. Oanh, D. V. Thanh, T. Q. Quoc, Adsorption of Methylene Blue in Aqueous Solution by Adsorbent Fabricating through Activation of Red Mud with Rice Husk Char, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, Vol. 10, No. 1S, 2021, pp. 287-292, <https://doi.org/10.51316/jca.2021.148>.
- [26] I. M. Minisy, N. A. Salahuddin, M. M. Ayad, Adsorption of Methylene Blue onto Chitosan-Montmorillonite/Polyaniline of Nanocomposite, *Applied Clay Science*, Vol. 203, 2021, pp. 105993, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105993>.
- [27] A. Ioannidi, P. Oulego, S. Collado, A. Petala, V. Arniella, Z. Frontistis, G. N. Angelopoulos, M. Diaz, D. Mantzavinos, Persulfate Activation by Modified Red Mud for The Oxidation of Antibiotic Sulfamethoxazole in Water, *Journal of Environmental Management*, Vol. 270, 2020, pp. 110820, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110820>.
- [28] D. Avisar, O. Primor, I. Gozlan, H. Mamane, Sorption of Sulfonamides and Tetracyclines to Montmorillonite Clay, *Journal of Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 209, 2010, pp. 439-450, <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0212-8>.
- [29] F. Mahmoudi, C. M. Park, J. J. Shim, Ultrasound-Assisted Heterogeneous Fenton-Like Process for Efficient Degradation of Tetracycline Over SmFeO<sub>3</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. *Catalyst*, Vol. 50, 2022, pp. 103235, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103235>.