



Original Article

Municipal Sewage Sludge Recycling into an Efficient Catalyst for Photo-Fenton Degradation of Antibiotics in Aqueous Environment

Nguyen Thi Hanh*, Nguyen Duy Tu

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 13 November 2024

Revised 13th June 2025; Accepted June 2025

Abstract: This study focuses on the environmentally friendly technology recycling sewage sludge based on the thermal generation to use as a catalyst in the photo-Fenton process. X-ray diffraction and scanning electron microscope analysis indicated the existence of α -Fe₂O₃ within the pores of mesoporous AS-Fe-350. Photo-Fenton experiments performed under irradiation of compact lamp revealed complete degradation of tetracycline (TC) in water after 180 min. Effects of H₂O₂ concentrations, material dosage and pH were also studied in photo-Fenton experiences in order to evaluate their influence on the degradation. Under irradiation of compact lamp, pH 4, 20 mmol/L H₂O₂ and with an initial TC concentration of 20mg/L, total degradation of TC was achieved, showing AS-Fe-350 as a potential low-cost catalyst to be used in photo-Fenton process. Moreover, AS-Fe-350 exhibited an excellent stability of catalytic activity and low Fe-ion leaching (0.1 mg/L).

Keywords: Municipal sewage sludge, recycling, photo-Fenton, tetracycline.

* Corresponding author.

E-mail address: hanhnguyen@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5657>

Tái chế bùn thải đô thị thành chất xúc tác hiệu quả cho quá trình quang Fenton phân hủy kháng sinh trong nước

Nguyễn Thị Hạnh*, Nguyễn Duy Tú

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 13 tháng 11 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 13 tháng 6 năm 2025; Chấp nhận đăng ngày tháng 6 năm 2025

Tóm tắt: Nghiên cứu này tập trung vào việc tái chế bùn thải thân thiện với môi trường dựa trên quá trình nhiệt phân để sử dụng làm chất xúc tác cho quá trình quang-Fenton phân hủy tetracyclin (TC) tồn dư trong môi trường nước. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét cho thấy sự tồn tại của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematit) trong các lỗ xốp của vật liệu AS-Fe-350. Thí nghiệm quang Fenton dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến cho thấy sự phân hủy hoàn toàn TC trong nước sau 180 phút. Nồng độ H_2O_2 , liều lượng vật liệu và độ pH cũng được thay đổi trong thí nghiệm quang Fenton để đánh giá ảnh hưởng của nó đối với sự phân hủy TC. Kết quả thu được cho thấy, với 0,5 g/L vật liệu AS-Fe-350, dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến, ở điều kiện pH 4, 20 mmol/L H_2O_2 và với nồng độ TC ban đầu là 20mg/L, thì TC bị phân hủy hoàn toàn. Kết quả này cũng cho thấy, vật liệu AS-Fe-350 là chất xúc tác tiềm năng, có chi phí thấp được sử dụng cho quá trình quang Fenton. Hơn nữa, AS-Fe-350 thể hiện tính ổn định và khả năng giải phóng ion Fe thấp (0,1 mg/L).

Từ khóa: Bùn thải đô thị, tái chế, quang Fenton, tetracyclin.

1. Mở đầu

Nhiều loại dược phẩm đặc biệt là các chất kháng sinh đang được xem là chất gây ô nhiễm mới nổi trong nước thải, đã nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước do tác động của chúng đối với sức khỏe con người và môi trường [1]. Trong một nghiên cứu gần đây, người ta ước tính số ca tử vong liên quan đến kháng kháng sinh (AMR) trên toàn thế giới vào năm 2019 là khoảng 5 triệu [2]. Do vậy, kháng kháng sinh là một trong những mối đe dọa lớn đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái.

Tetracyclin, một loại kháng sinh phổ rộng, được sử dụng rộng rãi để điều trị bệnh cho con người, kiểm soát dịch bệnh ở động vật và làm phụ gia thức ăn trong chăn nuôi gia súc và gia

cầm [3]. Tuy nhiên, hơn 70% lượng kháng sinh sử dụng được bài tiết qua phân và nước tiểu vào môi trường mà không được chuyển hóa, do hiệu quả hấp thu kém của tetracyclin [4]. Điều này dẫn đến nồng độ tetracyclin cao trong môi trường nước gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến hệ sinh thái và góp phần vào sự phát triển của vi khuẩn kháng kháng sinh. Nồng độ tetracyclin trong nước bề mặt được phát hiện lên tới mức microgam trên lít, với tần suất phát hiện khá cao lên tới 90% [5]. Do khả năng gây kháng kháng sinh ở vi khuẩn cùng với các tác động của nó đến môi trường tự nhiên [6], việc loại bỏ tetracyclin khỏi nguồn nước là thực sự cần thiết.

Tuy nhiên, những chất ô nhiễm hữu cơ này rất khó loại bỏ bằng quy trình xử lý sinh học hiếu khí/ky khí hoặc các phương pháp xử lý thông thường và việc thải trực tiếp chúng vào môi trường sẽ gây ra độc tính lớn cho vùng nước tiếp nhận và gây ra mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe con người và hệ sinh

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hanhnguyen@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5657>

thái [7]. Các quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) đem lại giải pháp hiệu quả để phân hủy các chất ô nhiễm mới nổi trong nước thải. Trong các quá trình này, các chất ô nhiễm có thể được chuyển hoá thành CO_2 và nước hoặc axit hữu cơ chuỗi ngắn [8]. Trong số các AOP, những AOP dựa trên phản ứng kiểu Fenton có hiệu quả cao và vận hành tương đối đơn giản. Công nghệ oxy hóa Fenton là một loại công nghệ oxy hóa tiên tiến, sử dụng các chất oxy hóa mạnh là gốc hydroxyl ($\text{HO}\cdot$) để oxy hóa và phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước [9]. Quá trình oxy hóa Fenton cổ điển (quy trình Fenton) thường thực hiện trong dung dịch đồng nhất, là quy trình đơn giản, hiệu suất cao, yêu cầu thiết bị đơn giản và có triển vọng ứng dụng tốt trong lĩnh vực xử lý nước thải công nghiệp. Tuy nhiên, quy trình Fenton cổ điển cũng gặp phải những nhược điểm sau [9]: i) Đòi hỏi một lượng lớn thuốc thử, chẳng hạn như H_2O_2 và sắt; ii) Thường hoạt động trong điều kiện axit với khoảng pH hẹp; và iii) Tạo ra một lượng lớn bùn sắt có chứa các chất ô nhiễm hữu cơ và kim loại nặng độc hại, do đó cần được xử lý như chất thải rắn nguy hại và đòi hỏi chi phí xử lý cao. Những nhược điểm nêu trên của quy trình Fenton cổ điển, đặc biệt là việc xử lý bùn sắt đã hạn chế việc thúc đẩy quá trình này trong xử lý nước thải. Tuy nhiên, quá trình Fenton dị thể và quang Fenton dị thể có thể khắc phục được nhược điểm trên, do chất xúc tác dị thể có thể dễ dàng tách ra khỏi nước thải sau xử lý đồng thời vẫn có thể khoáng hóa hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ nhờ các gốc hydroxyl ($\text{OH}\cdot$) có tính oxy hóa mạnh được tạo ra.

Ở một khía cạnh khác, chất keo tụ gốc Fe là một trong những chất keo tụ được sử dụng rộng rãi nhất trong các nhà máy xử lý nước và nước thải trên toàn thế giới và hàm lượng Fe trong bùn thải rất đáng kể, lên đến hàng chục mg/g bùn khô [10]. Lượng bùn thải hàng năm ước tính sẽ tăng liên tục trong thời gian tới [11]. Vấn đề này càng trở nên trầm trọng hơn do số lượng ngày càng tăng trên khắp thế giới, do đó, việc xử lý bùn thải có lẽ là một trong những vấn đề cấp bách nhất liên quan đến các nhà máy xử lý nước hiện nay.

Việc sử dụng bùn chứa sắt được tạo ra trong các nhà máy xử lý nước thải làm chất xúc tác có thể là một chiến lược khả thi về mặt kinh tế và môi trường, tăng thêm giá trị cho loại chất thải này bằng cách sử dụng nó để cải thiện sự phân hủy các chất gây ô nhiễm trong môi trường nước [12, 13]. Vì vậy, nghiên cứu này đánh giá khả năng tái chế bùn thải đô thị bằng cách sử dụng nó để tổng hợp vật liệu xúc tác sử dụng cho quá trình phân hủy quang-Fenton dị thể. Sau khi đánh giá chi tiết đặc trưng, tính chất của vật liệu xúc tác, hoạt tính của nó được đánh giá qua quá trình phân hủy của kháng sinh tetracyclin. Ngoài ra, việc tái sử dụng nó sau xử lý cũng đã được nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu

Bùn thải đô thị được lấy sau quá trình ép (có độ ẩm 99%), từ trạm xử lý nước thải Kim Liên, thành phố Hà Nội. Sau khi được sấy khô bùn được đem nghiền và rây ở rây 0,3 mm. Nung trong không khí trong 2 giờ để thu được chất xúc tác được gọi là AS-350. Mặt khác, 10 g bùn khô được thêm vào 30ml dung dịch $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 M và khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng, phần chất rắn được thu hồi bằng cách ly tâm và làm khô trong không khí ở 105 °C. Cuối cùng, chất rắn khô được nung trong không khí ở 350 °C trong 2 giờ thu được vật liệu xúc tác có nguồn gốc từ bùn thải, được ký hiệu là AS-Fe-350.

2.2. Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy AXS D8 Advance, Bruker. Thành phần nguyên tố trong các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị SEM Hitachi S-4800 kết hợp với EDX Hitachi HD-2700 4600. Hình thái bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy S-4800, Hitachi.

2.3. Khảo sát khả năng quang Fenton phân hủy tetracyclin

Cho 0,1 gam xúc tác vào cốc thủy tinh chứa 200 mL dung dịch Tetracyclin 20 ppm (pH 4).

Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 2 giờ, sau đó chiếu sáng bằng đèn compact (Rạng Đông, 40 W) và tiếp tục khuấy trong 3 giờ tiếp theo. Sau mỗi 30 phút từ khi bắt đầu quá trình khuấy, lấy 10 mL hỗn hợp phản ứng đem đi ly tâm, rồi lọc. Dung dịch thu được được tiến hành phân tích định lượng để xác định lượng tetracyclin còn lại bằng máy quang phổ hấp thụ UV-Vis (CE-2011) ở bước sóng 358 nm.

Để so sánh hiệu quả xử lý TC của hai loại vật liệu AS-350 và AS-Fe-350, đồng thời nghiên cứu quá trình xử lý TC của hai loại vật liệu này ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau, các thí nghiệm được tiến hành bao gồm: i) Chỉ chiếu sáng và bổ sung H_2O_2 ; ii) Chỉ có vật liệu (xử lý theo phương pháp hấp phụ); iii) Xử lý TC ở điều kiện có vật liệu và có chiếu sáng (phương pháp xúc tác quang); iv) Chỉ có vật liệu và H_2O_2 (phương pháp Fenton thông thường); và v) Xử lý TC ở điều kiện có vật liệu, có chiếu sáng và bổ sung H_2O_2 (phương pháp quang Fenton) TC ở điều kiện có vật liệu, có chiếu sáng và bổ sung H_2O_2 (phương pháp quang Fenton).

Đối với quá trình khảo sát ảnh hưởng của pH, lượng H_2O_2 và lượng vật liệu xúc tác, các giá trị pH khác nhau từ 2-7, lượng H_2O_2 được thay đổi từ 5-30 mmol, lượng vật liệu được thay đổi từ 0,1-1 g/L lần lượt được khảo sát. Ngoài ra hàm lượng Fe trong dung dịch mẫu sau xử lý cũng được phân tích nhằm đánh giá khả năng giải phóng Fe từ vật liệu trong quá trình xử lý.

Để hiểu rõ hơn về cơ chế của phản ứng Fenton, nghiên cứu này đã tiến hành nghiên cứu động học của phản ứng quang Fenton phân hủy TC của vật liệu AS-Fe-350. Tốc độ phân hủy của các phản ứng Fenton dị thể được xúc tác bởi AS-Fe-350 đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng cả phản ứng bậc nhất và bậc hai. Các biểu thức phản ứng bậc nhất và bậc hai được trình bày dưới dạng các phương trình lần lượt là [14-16]:

Phương trình động học bậc một:

$$-\ln(C_t/C_0) = k_1 t$$

Trong đó:

- C_0 là nồng độ của TC (ppm)

- C_t là nồng độ của TC sau các khoảng thời gian (ppm)

- k_1 là hằng số tốc độ phản ứng/phút

Phương trình động học bậc 2:

$$1/C_t - 1/C_0 = k_2 t$$

Trong đó:

- C_0 là nồng độ của TC (ppm)

- C_t là nồng độ của TC sau các khoảng thời gian (ppm)

- k_2 là hằng số tốc độ phản ứng/phút

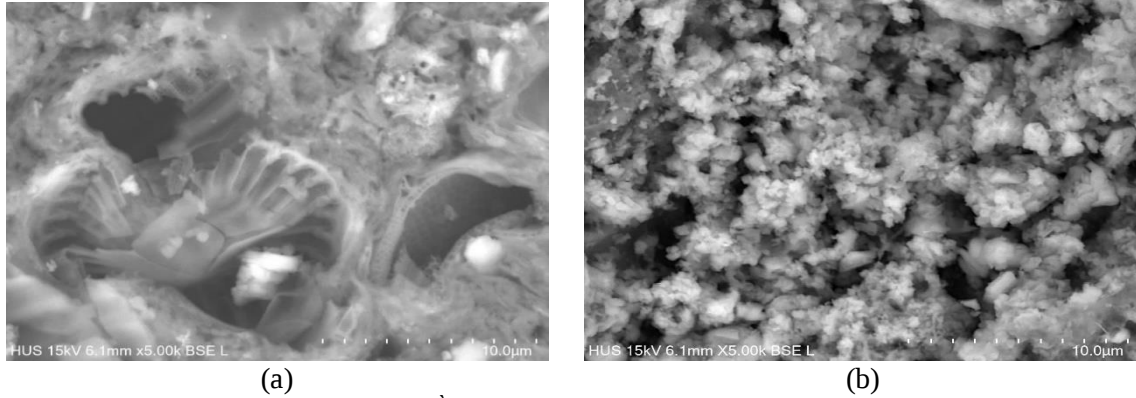
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu

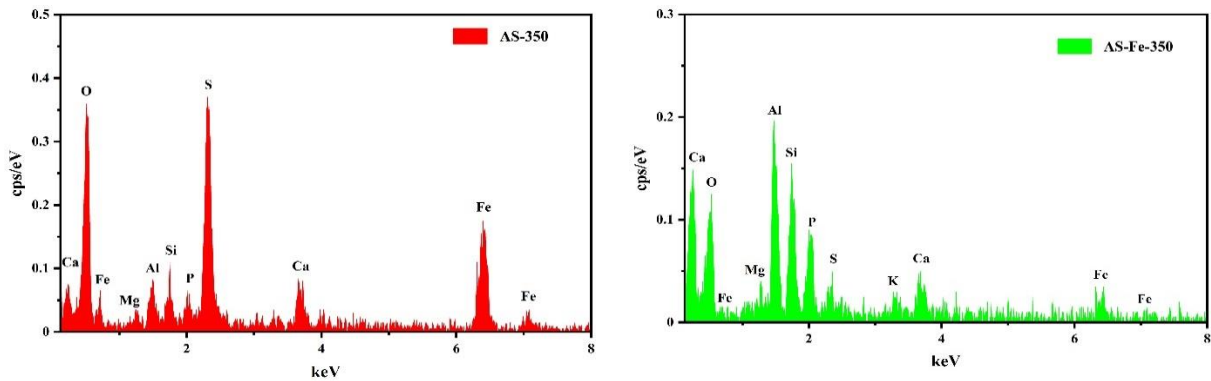
Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM được sử dụng để mô tả hình thái bề mặt các chất xúc tác được tổng hợp. Kết quả hình ảnh vật liệu qua kính hiển vi điện tử quét SEM được thể hiện trên Hình 1. Các lỗ rỗng được quan sát từ hình ảnh SEM có độ chính xác trong phạm vi micromet (μm). Vật liệu AS-350 cho thấy bề mặt vật liệu ít xốp hơn. Hơn nữa, khi so sánh với vật liệu AS-350, vật liệu AS-Fe-350 có bề mặt xốp, nhiều lỗ rỗng hơn và diện tích tiếp xúc lớn hơn. Hình ảnh SEM cho thấy các lỗ rỗng trên bề mặt vật liệu AS-Fe-350 được phân bố đồng đều, đồng thời kích thước hạt của vật liệu AS-Fe-350 cũng giảm đi đáng kể so với vật liệu AS-350.

Phương pháp EDX được sử dụng để phân tích thành phần nguyên tố của hai mẫu vật liệu AS-Fe-350 và AS-350. Kết quả được thể hiện ở Hình 2.

Kết quả thu được cho thấy trong mẫu vật liệu AS-350, thành phần các nguyên tố chủ yếu gồm O (30,80%), Al (17,51%), Fe (14,51%), Si (11,08%), ngoài ra còn có các thành phần khác như Ca (9,85%), P (9,13%), S (3,16%), K (2,08%), Mg (188%). Tuy nhiên thành phần nguyên tố chính trong mẫu vật liệu AS-Fe-350 là Fe (42,86%), O (31,65%), Al (2,37%), Si (2,05%). Như vậy, hàm lượng Fe trong mẫu vật liệu AS-Fe-350 đã tăng lên. Khi hàm lượng Fe tăng lên, hàm lượng Si cũng giảm đáng kể, kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của Yuan và cộng sự [11]. Hàm lượng sắt tăng lên có thể giúp quá trình quang Fenton diễn ra được thuận lợi hơn.



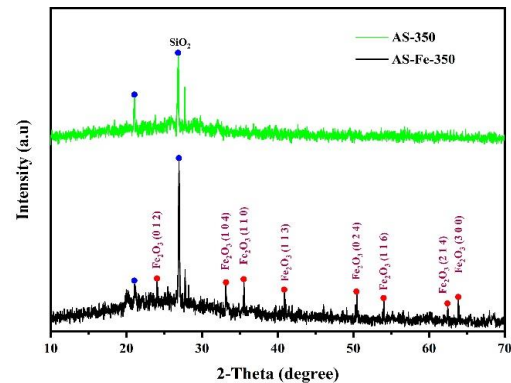
(a) (b)
Hình 1. Hình ảnh bề mặt vật liệu AS-350 (a) và AS-Fe-350 (b).



Hình 2. Kết quả phổ EDX của mẫu vật liệu AS-Fe-350 và AS-350.

Phổ nhiễu xạ XRD được sử dụng để mô tả cấu trúc của các chất xúc tác được tổng hợp. Kết quả phổ nhiễu xạ XRD của vật liệu AS-350 (Hình 3) hiển thị hai cực đại nhiễu xạ chính ở $2\theta = 21,08^\circ$ và $26,96^\circ$ tương ứng với cấu trúc tinh thể SiO_2 (thạch anh) điển hình [17]. Đối với vật liệu AS-Fe-350 cũng cho thấy cực đại nhiễu xạ chính ở $2\theta = 26,88^\circ$ tương ứng với cấu trúc tinh thể SiO_2 . Ngoài ra, ở vật liệu AS-350 và AS-Fe-350 hiển thị các đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta = 25,68^\circ, 33,1^\circ, 35,6^\circ, 50,42^\circ, 56,78^\circ$ được gán cho các phản xạ (012), (104), (110) và (024) của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) (JCPDS, Tập số 84-0306). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của Yuan và cộng sự. Như vậy, từ kết quả phân tích XRD có thể thấy rằng AS-350 và AS-Fe-350 chủ yếu bao gồm Fe_2O_3 (hematit) và SiO_2 (thạch anh) [11]. Tuy nhiên ở mẫu AS-350 cho thấy pic đặc trưng cho $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) có cường độ nhỏ hơn nhiều so với mẫu AS-Fe-350. Điều này có thể do hàm lượng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

(hematit) trong mẫu AS-Fe-350 cao hơn nhiều so với mẫu AS-350. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả EDX thu được ở trên.

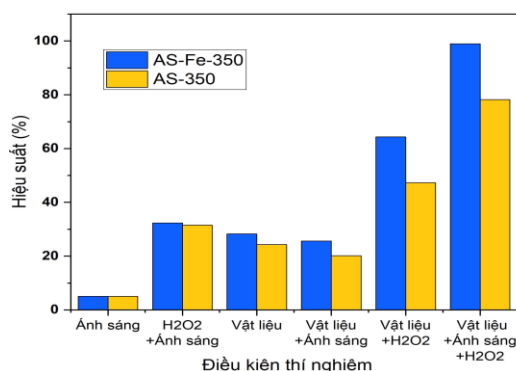


Hình 3. Kết quả XRD của vật liệu AS-350 và AS-Fe-350.

3.2. Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

3.2.1. Ảnh hưởng của loại vật liệu và điều kiện thí nghiệm

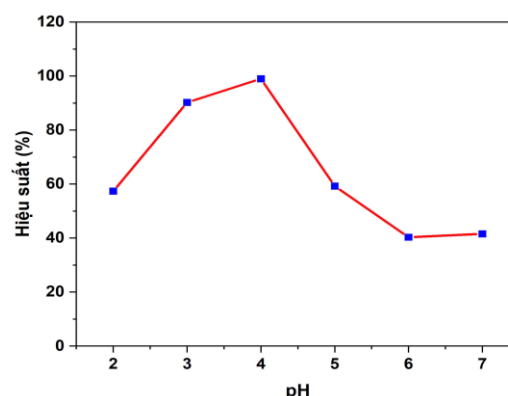
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của loại vật liệu và các điều kiện thí nghiệm được trình bày ở Hình 4. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng xử lý TC của vật liệu AS-Fe-350 lớn hơn nhiều so với vật liệu AS-350. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy TC bị phân hủy lượng nhỏ dưới điều kiện chỉ chiếu sáng sau thời gian thí nghiệm. Ở điều kiện thí nghiệm chỉ có vật liệu và điều kiện có vật liệu và chiếu sáng, hiệu suất xử lý TC không khác nhau nhiều đối với cả hai loại vật liệu, kết quả này cho thấy sự chiếu xạ ánh sáng trong điều kiện thường không làm tăng hiệu quả xử lý, hiệu suất xử lý trong hai trường hợp này là do quá trình hấp phụ TC trên vật liệu. Khi xử lý TC bằng cả hai loại vật liệu ở điều kiện có mặt của H_2O_2 cho thấy hiệu suất xử lý của hai vật liệu này tăng lên đáng kể, hiệu suất tiếp tục được cải thiện khi đồng thời có mặt của H_2O_2 và có sự chiếu xạ ánh sáng (chiếu đèn compact Rạng đông 35W). Trong khi ở điều kiện chỉ có H_2O_2 thì hiệu suất xử lý thấp hơn nhiều. Kết quả nghiên cứu này chỉ ra đối với cả hai loại vật liệu AS-350 và AS-Fe-350 đều phù hợp cho quá trình quang Fenton xử lý TC trong môi trường nước.



Hình 4. Ảnh hưởng của các điều kiện thí nghiệm đến quá trình phân hủy TC của vật liệu AS-Fe-350.

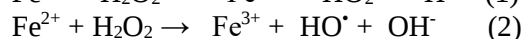
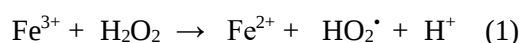
3.2.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả quang Fenton phân hủy TC

Độ pH ban đầu của dung dịch là một trong những yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến việc loại bỏ chất gây ô nhiễm, vì nó có thể ảnh hưởng đến cơ chế loại bỏ chất ô nhiễm của quá trình quang Fenton [18]. Ảnh hưởng của pH đến sự phân hủy TC được thể hiện trong Hình 5.



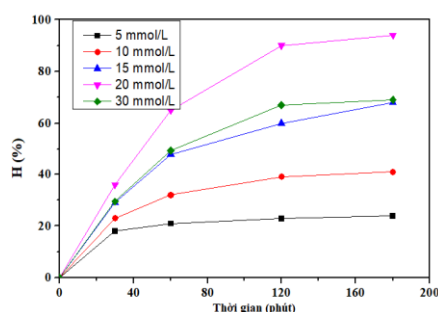
Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy TC của vật liệu AS-Fe-350.

Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy TC được cải thiện khi độ pH được điều chỉnh từ trung tính sang axit và đạt được hiệu suất cao nhất là 94,6%. Lý do có thể là Fe^{3+} có thể kích hoạt H_2O_2 tốt hơn theo phản ứng (1) và (2) để tạo gốc $\cdot OH$ trong điều kiện axit mạnh [19]. Sự có mặt của nhiều gốc hydroxyl hơn trên bề mặt chất xúc tác có thể là do sắt trên chất xúc tác nhanh chóng được kích hoạt bởi H_2O_2 trong điều kiện axit. Hơn nữa, khi pH cao hơn 4, chu trình Fe^{2+}/Fe^{3+} không thuận lợi do sự hình thành các hợp chất Fe không hoạt động [20]. Tóm lại, việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm thường giảm khi độ pH ban đầu của dung dịch tăng lên. Nhìn chung, khi pH ban đầu của dung dịch là 4 thì AS-Fe-350 + H_2O_2 cho hiệu suất loại bỏ TC tốt nhất (đạt 94,6%).



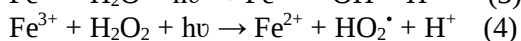
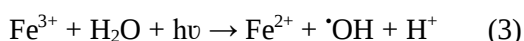
Do quá trình xử lý TC của vật liệu phù hợp ở điều kiện môi trường axit nên cần thiết việc đánh giá hàm lượng Fe trong dung dịch sau quá trình phản ứng. Kết quả thu được cho thấy với mẫu đối chứng không có vật liệu, hàm lượng sắt không phát hiện, đối với mẫu có sử dụng vật liệu AS-Fe-350, hàm lượng Fe trong dung dịch sau xử lý thu được cũng không đáng kể ($\sim 0,1\text{mg/L}$). Điều này có thể được giải thích do Fe bổ sung vào đã được cố định trong cấu trúc của vật liệu thông qua sự hình thành liên kết hóa học giữa vật liệu vô cơ (SiO_2) và hợp chất Fe được nạp vào.

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2



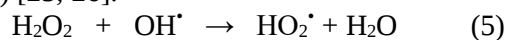
Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến quá trình phân hủy TC của vật liệu AS-Fe-350.

Lượng hydro peroxide có ảnh hưởng trực tiếp đến số lượng gốc tự do được tạo ra trong phản ứng Fenton dị thể. Sự phân hủy các chất ô nhiễm diễn ra với sự có mặt của các gốc hydroxyl được hình thành bởi các phản ứng (1) và (2), Fe^{3+} có thể phản ứng với H_2O_2 để tạo ra các gốc $HO_2^{\cdot}$ (Phương trình (1)), có thể oxy hóa khử thấp hơn $^{\cdot}OH$ nhưng cũng có thể góp phần cho quá trình phân hủy. Tiếp theo, Fe^{2+} sinh ra với sự có mặt của hydro peroxide (Phương trình (2)) tạo ra các gốc $^{\cdot}OH$ để oxy hóa các kháng sinh như TC. Ngoài ra, sự chiếu xạ ánh sáng của hệ thống có thể tăng cường sự phân hủy của quá trình quang-Fenton, dựa trên việc tạo ra các gốc hydroxyl bổ sung bằng cách khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} , tạo ra chu trình xúc tác quang Fenton (phương trình (3) và (4)).

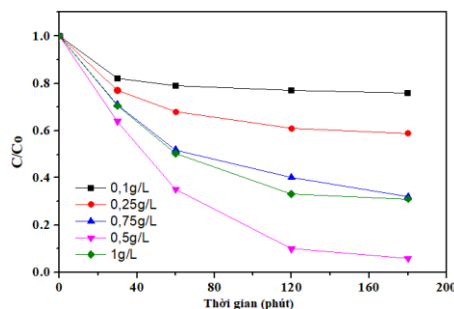


Kết quả thu được ở Hình 6 đã cho thấy hiệu suất loại bỏ TC tăng khi tăng liều lượng H_2O_2 và 94,6% TC được loại bỏ sau 180 phút khi nồng độ H_2O_2 đạt 20 mM. Tuy nhiên, việc tăng nồng độ H_2O_2 lên 30 mM lại làm giảm khả năng loại bỏ TC (68,1%). Kết quả này có thể được giải thích với liều lượng H_2O_2 ban đầu thích hợp giúp tạo ra tối đa các gốc $^{\cdot}OH$ để oxy hóa các kháng sinh như TC [21], khi H_2O_2 dư thừa có thể dẫn đến việc loại bỏ các gốc $^{\cdot}OH$ và cạnh tranh với TC cho các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu [22-24]. Kết quả là, ở nồng độ cao của H_2O_2 , $^{\cdot}OH$ có sự cạnh tranh bởi TC hoặc H_2O_2 . Tốc độ phân hủy phân tử hữu cơ bị chậm

lại do $HO_2^{\cdot}$ được tạo ra bởi phản ứng loại bỏ $^{\cdot}OH$ với H_2O_2 (như đã chỉ ra trong phương trình (5)) [25, 26].

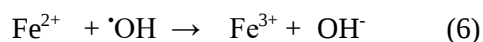


3.2.3. Ảnh hưởng của liều lượng xúc tác



Hình 7. Ảnh hưởng của liều lượng xúc tác đến quá trình phân hủy TC của vật liệu AS-Fe-350.

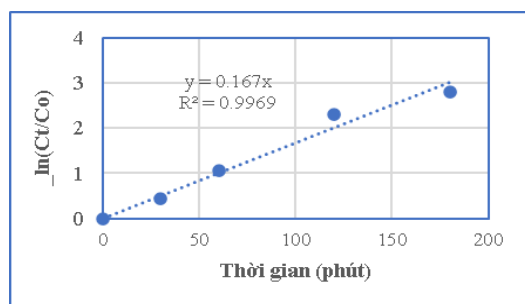
Liều lượng chất xúc tác cũng đã được nghiên cứu về ảnh hưởng của nó đối với việc loại bỏ TC. Hiệu quả phân hủy đã tăng đáng kể từ khoảng 20% lên 96% sau 180 phút khi liều lượng chất xúc tác được tăng từ 0,1 lên 0,5 g/L (Hình 7). Nhiều vị trí hoạt động của sắt đã được cung cấp do tăng lượng chất xúc tác, đẩy nhanh quá trình phân hủy. Khả năng hoạt động của xúc tác dưới sự có mặt H_2O_2 được tăng cường và các gốc $^{\cdot}OH$ được tạo ra nhanh hơn do sự gia tăng số lượng các vị trí sắt hoạt động [27]. Hiệu quả phân hủy TC tăng không đáng kể sau khi tăng liều lượng chất xúc tác từ 0,75 g/L lên 1 g/L. Kết quả này có thể được giải thích là do sự phân hủy một lượng hữu hạn H_2O_2 thành O_2 [27]. Cũng có thể kết quả là do quá trình dập tắt các gốc $^{\cdot}OH$ bằng lượng sắt đủ trong quá trình phản ứng được biểu thị bằng phương trình (6).



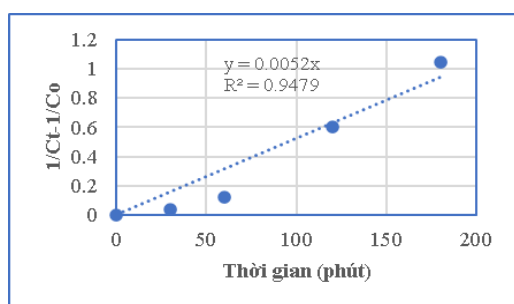
3.2.4. Nghiên cứu động học phản ứng

Các tính toán động học được thực hiện ở các điều kiện đã được tối ưu hóa. Các mô hình động học giả bậc nhất và giả bậc hai đã được sử dụng để kiểm tra động học phân hủy của TC với các quá trình oxy hóa quang Fenton dị thể. Các kết quả được thể hiện trong Hình 8, Hình 9 và Bảng 2. Các hệ số (R^2) xác định đối với mô hình động học giả bậc nhất cao hơn so với mô hình giả bậc hai. Mô hình động học bậc nhất

phù hợp hơn đáng kể với dữ liệu thực nghiệm trong việc mô tả sự phân hủy của TC. Phát hiện này phù hợp với những báo cáo của nhiều nghiên cứu khác mô tả động học của quá trình Fenton [28, 29].



Hình 8. Mô hình động học bậc nhất của xúc tác quang phân hủy TC của vật liệu AS-Fe-350



Hình 9. Mô hình động học bậc hai của xúc tác quang phân hủy TC của vật liệu AS-Fe-350.

Bảng 2. Các thông số động học cho quá trình phân hủy TC bởi vật liệu AS-Fe-350

Vật liệu	Phương trình động học bậc nhất		Phương trình động học bậc hai	
	k_1	R^2	k_2	R^2
AS-Fe-350	0,167	0,9969	0,0052	0,9479

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác AS-Fe-350 có nguồn gốc từ bùn thải của Trạm xử lý nước thải Kim Liên, Hà Nội và chứng minh hiệu quả của nó như một chất xúc tác quang Fenton dị thể. Kết quả phân tích động học cho thấy rằng chất xúc tác được tổng hợp đã thể hiện sự phân hủy

TC phù hợp với mô hình động học bậc 1. Các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ và $\text{HO}_2\cdot$ là chất hoạt động chủ yếu liên quan đến quá trình phân hủy H_2O_2 khi có mặt AS-Fe-350 trong các điều kiện khác nhau. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy H_2O_2 đóng vai trò quan trọng để thúc đẩy quá trình quang xúc tác phân hủy TC, qua đó, nâng cao hiệu suất phân hủy TC của vật liệu. Cụ thể, ở điều kiện chiếu sáng khả kiến hiệu suất phân hủy TC đã tăng từ 25,3% khi không có H_2O_2 lên 98,9% khi có mặt của H_2O_2 . Các kết quả được trình bày trong nghiên cứu này mang đến những cơ hội mới cho việc tái sử dụng bùn thải thân thiện với môi trường và cung cấp một phương pháp đơn giản để tổng hợp vật liệu xúc tác có nguồn gốc từ bùn thải để phân hủy hiệu quả kháng sinh TC nổi riêng và các chất ô nhiễm hữu cơ nổi chung trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Verlicchi et al., Hospital Effluent: Investigation of the Concentrations and Distribution of Pharmaceuticals and Environmental Risk Assessment, Science of the Total Environment, Vol. 430, 2012, pp. 109-118.
- [2] G. Fernandez, "Turning the Juggernaut" in Lancet Planetary Health (Elsevier SCI ltd the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB), Vol. 6, 2022, pp. E75-E75.
- [3] E. Y. Klein et al., Global Increase and Geographic Convergence in Antibiotic Consumption between 2000 and 2015, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 115, No. 15, 2018, pp. E3463-E3470.
- [4] S. Li et al., A Duodecennial National Synthesis of Antibiotics in China's Major Rivers and Seas (2005-2016), Science of the Total Environment, Vol. 615, 2018, pp. 906-917.
- [5] L. Xu et al., Occurrence, Fate, and Risk Assessment of Typical Tetracycline Antibiotics in the Aquatic Environment: A Review, Science of the Total Environment, Vol. 753, 2021, pp. 141975.
- [6] M. Bilal et al., Antibiotics Traces in the Aquatic Environment: Persistence and Adverse Environmental Impact, Current Opinion in Environmental Science & Health, Vol. 13, 2020, pp. 68-74.
- [7] D. B. Miklos et al., Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater

- Treatment - A Critical Review, *Water Research*, Vol. 139, 2018, pp. 118-131.
- [8] N. Thomas, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 404, 2021, pp. 124082.
 - [9] E. Neyens, J. Baeyens, A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 98, No. 1+3, 2003, pp. 33-50.
 - [10] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, *Wastewater Engineering, Management*, Vol. 7, No. 1, 1991, pp. 4.
 - [11] S. J. Yuan, X. H. Dai, Facile Synthesis of Sewage Sludge-Derived Mesoporous Material as an Efficient and Stable Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 154, 2014, pp. 252-258.
 - [12] M. Munoz et al., Preparation of Magnetite-Based Catalysts and their Application in Heterogeneous Fenton Oxidation - A Review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 176, 2015, pp. 249-265.
 - [13] X. Li et al., Heterogeneous Fenton-like Degradation of Tetracyclines using Porous Magnetic Chitosan Microspheres as an Efficient Catalyst Compared with Two Preparation Methods, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 379, 2020, pp. 122324.
 - [14] H. Yu et al., Hydroxylamine Facilitated Heterogeneous Fenton-like Reaction by Nano Micro-Electrolysis Material for Rhodamine B Degradation, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 316, 2021, pp. 128136.
 - [15] G. D. Değermenci, Decolorization of Reactive Azo Dye by Fenton and Photo-Fenton Processes in Aqueous Solution: The Influence of Operating Conditions, Kinetics Study, and Performance Comparison, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, Vol. 37, No. 1, 2023, pp. 197-210.
 - [16] M. Behnajady, N. Modirshahla, F. Ghanbary, A Kinetic Model for the Decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton Process, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, No. 1+2, 2007, pp. 98-102.
 - [17] J. Feng, X. Hu, P. L. Yue, Novel Bentonite Clay-Based Fe- Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II, *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, No. 1, 2004, pp. 269-275.
 - [18] A. H. Asif et al., Graphitic Carbon Nitride Engineered α -Fe₂O₃/rGO Heterostructure for Visible-light-Driven Photochemical Oxidation of Sulfamethoxazole, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 451, 2023, pp. 138630.
 - [19] Q. Cai et al., Fluidized-Bed Fenton Technologies for Recalcitrant Industrial Wastewater Treatment-Recent Advances, Challenges and Perspective, *Water Research*, Vol. 190, 2021, pp. 116692.
 - [20] S. Tang et al., Boosting Peroxydisulfate Fenton-Like Reaction by Protocatechuic Acid Chelated-Fe²⁺ with Broad pH Range, *Separation and Purification Technology*, Vol. 301, 2022, pp. 122056.
 - [21] Q. Chen et al., Regeneration Performance of Spent Granular Activated Carbon for Tertiary Treatment of Dyeing Wastewater by Fenton Reagent and Hydrogen Peroxide, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol. 19, 2017, pp. 256-264.
 - [22] N. Hien et al., Heterogeneous Catalyst Ozonation of Direct Black 22 from Aqueous Solution in the Presence of Metal Slags Originating from Industrial Solid Wastes, *Separation and Purification Technology*, Vol. 233, 2020, pp. 115961.
 - [23] L. Li et al., Degradation of Naphthalene with Magnetic Biochar Activate Hydrogen Peroxide: Synergism of Biochar and Fe-Mn Binary Oxides, *Water Research*, Vol. 160, 2019, pp. 238-248.
 - [24] X. Yang et al., Cu (I)-Doped Fe₃O₄ Nanoparticles/Porous C Composite for Enhanced H₂O₂ Oxidation of Carbamazepine, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 551, 2019, pp. 16-25.
 - [25] H. Y. Xu et al., Kinetics and Optimization on Discoloration of Dyeing Wastewater by Schorl-Catalyzed Fenton-Like Reaction, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 79, No. 3, 2014, pp. 361-377.
 - [26] S. Kalem et al., Photoluminescence from Silicon Nanoparticles Embedded in Ammonium Silicon Hexafluoride, *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 43, 2010, pp. 435701.
 - [27] H. Hassan, B. Hameed, Fe-Clay as Effective Heterogeneous Fenton Catalyst for the Decolorization of Reactive Blue 4, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, No. 3, 2011, pp. 912-918.
 - [28] P. Malik, S. Saha, Oxidation of Direct Dyes with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion as Catalyst, *Separation and Purification Technology*, Vol. 31, No. 3, 2003, pp. 241-250.
 - [29] K. Cui et al., Fenton Oxidation Kinetics and Intermediates of Nonylphenol Ethoxylates, *Environmental Engineering Science*, Vol. 31, No. 5, 2014, pp. 217-224.