

ỨNG DỤNG Fe/DIATOMITE LÀM CHẤT XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG PHÂN HỦY PHENOL

Phạm Đình Dũ¹, Huỳnh Thanh Danh^{2,3,*}

¹Trường Đại học Thủ Dầu Một, Bình Dương

²Trường THPT Giồng Riềng, Kiên Giang

³Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

* Email: danhht.c3gr@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/01/2025; ngày hoàn thành phản biện: 12/02/2025; ngày duyệt đăng: 27/02/2025

TÓM TẮT

Phản ứng phân hủy phenol trong dung dịch nước bởi H_2O_2 trên xúc tác Fe/diatomite đã được nghiên cứu. Chất xúc tác Fe/diatomite được điều chế bằng cách gắn các dạng kim loại sắt trong môi trường nước từ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ lên nền diatomite. Dưới điều kiện thích hợp, Fe/diatomite thu được chứa hàm lượng nguyên tố Fe 4,64% (wt.) và có diện tích bề mặt riêng là 40,0 m^2/g . Sắt được phân bố đều trên nền diatomite. Phương pháp bề mặt đáp ứng được sử dụng để tối ưu hóa ba yếu tố, gồm nồng độ phenol ban đầu, liều lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng, ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy phenol bằng cách sử dụng thiết kế Box-Behnken, trong khi nhiệt độ phản ứng và pH dung dịch được cố định ở 50 °C và pH 7. Kết quả phân tích mô hình thu được điều kiện vận hành tối ưu của các thông số là 1500 (mg/L), 1,18 (g/L) và 148,7 (phút) tương ứng với nồng độ phenol ban đầu, liều lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng. Ở điều kiện này, hiệu suất phân hủy phenol dự đoán theo mô hình là 99%.

Từ khóa: Fe/diatomite, phân hủy phenol, phương pháp bề mặt đáp ứng, thiết kế Box-Behnken.

1. MỞ ĐẦU

Sự gia tăng ô nhiễm môi trường do các hóa chất độc hại, như phenol, đang đặt ra thách thức đối với công nghệ xử lý nước thải. Phenol và các dẫn xuất của nó là những hóa chất có tính độc hại cao. Các dẫn xuất của phenol là nhóm chất hữu cơ độc hại thường được tìm thấy trong nước thải công nghiệp, đặc biệt từ ngành hóa dầu, nhuộm, và sản xuất dược phẩm... Việc loại bỏ các hợp chất này là thách thức lớn do tính chất

độc hại, bền hóa học, và có khả năng gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và hệ sinh thái [1–3].

Các phương pháp truyền thống được sử dụng phổ biến bao gồm: hấp phụ [4], oxi hóa hóa học [5], sinh học [6]. Mặc dù các phương pháp này đã mang lại hiệu quả nhất định nhưng vẫn còn nhiều hạn chế trong việc xử lý triệt để các dẫn xuất phenol. Do đó, nhu cầu phát triển các công nghệ mới, như vật liệu xúc tác tiên tiến, đang ngày càng được quan tâm. Trong đó, các quy trình oxi hóa tiên tiến (Advanced Oxidation Processes - AOPs) được xem là một trong những hướng đi tiên phong [4]. Xu và cộng sự [2] cho rằng hệ Fenton dị thể có triển vọng ứng dụng lớn trong quá trình phân hủy xúc tác nước thải hữu cơ. Tuy nhiên, các hệ này vẫn chưa được sử dụng rộng rãi do khó khăn trong việc điều chế chất xúc tác vì hiệu suất thấp và chi phí sản xuất cao.

Diatomite chủ yếu bao gồm silica, với một lượng nhỏ alumina và oxide sắt, bền về mặt hóa học, không độc hại, thân thiện với môi trường và giá thành thấp. Diatomite có nhiều tâm acid, điện tích bề mặt và độ hòa tan được kiểm soát bởi các dạng hydroxyl trên bề mặt. Ngoài ra, diatomite có cấu trúc xốp nên thích hợp cho việc gắn/nhúng oxide kim loại và ghép các phân tử hữu cơ nhỏ [7]. Các báo cáo về hạt nano oxide kim loại được hỗ trợ bằng diatomite đã thể hiện là những chất xúc tác hiệu quả cho các phản ứng kiểu Fenton dị thể đã xuất hiện trong tài liệu [3, 7, 8]. Ở Việt Nam, trữ lượng khoáng diatomite khá dồi dào [9], do vậy, việc sử dụng diatomite để điều chế các chất xúc tác kiểu Fenton dị thể có thể được ứng dụng rộng rãi trong vận hành là khả năng thiết thực. Trong bài báo này, diatomite tự nhiên được biến tính với kim loại sắt (Fe/diatomite) và ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng phân hủy phenol trong dung dịch nước với tác nhân oxi hóa hydrogen peroxide. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình phân hủy phenol, như nhiệt độ, pH, nồng độ phenol, hàm lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng, đã được khảo sát. Thiết kế Box-Behnken đã được áp dụng đối với một số yếu tố để tối ưu các thông số này, đồng thời cho phép phân tích sự tương tác của các thông số đó, đánh giá mức độ ảnh hưởng cũng như độ tin cậy trong tối ưu hóa khi thiết kế sự phân hủy phenol trên xúc tác Fe/diatomite chính thức.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu, hóa chất và phương pháp đặc trưng

Diatomite được lấy từ mỏ Tuy An (tỉnh Phú Yên). Diatomite thô được loại bỏ các tạp chất hữu cơ bằng phương pháp rửa và sa lắng nhiều lần với nước, lọc, sấy khô ở 100 °C, cất giữ trong bì kín để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo. Ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0\%$, Merck, Germany), phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\geq 99,0\%$, Merck, Germany), hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30% (w/v), Fisher, Korea), sodium hydroxide

(NaOH, $\geq 96,0\%$, Guangdong, China), hydrochloric acid (HCl, $\geq 40,0\%$, Guangdong, China) là các hóa chất thuộc loại phân tích và được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

Nhiều xạ tia X (XRD) được ghi trên máy nhiễu xạ bột VNU-D8 Advance Bruker (Germany). Thành phần và sự ánh xạ nguyên tố được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên máy Bruker (Germany). Đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen được thực hiện trên máy Tristar 3000 ở 77 K, mẫu được xử lý nhiệt với N_2 ở 200 °C trong 5 giờ trước khi đo. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được quan sát bằng máy EMLab-NIHE ở điện áp 80 kV. Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được đo trên máy UFLC Shimadzu (Japan).

2.2. Điều chế Fe/diatomite

Quy trình điều chế Fe/diatomite được thực hiện theo các bước sau đây:

Bước 1: Pha chế dung dịch sắt theo một trong hai cách sau: (i) Lấy 1,3516 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (5 mmol Fe^{3+}) hòa tan trong 180 mL nước cất; (ii) Đun sôi 150 mL nước cất, sau đó nhỏ từ từ dung dịch Fe^{3+} (được pha chế bằng cách lấy 1,3516 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ hòa tan trong 30 mL nước cất) để tạo ra hệ keo $Fe(OH)_3$.

Bước 2: Cân 1,0 g diatomite cho vào một trong hai dung dịch sắt đã pha chế ở trên (tỉ lệ 5 mmol Fe^{3+} /g diatomite khô được đưa vào hỗn hợp phản ứng).

Bước 3: Thực hiện theo một trong hai cách sau: (i) Khuấy từ hỗn hợp ở bước 2 tại nhiệt độ môi trường trong 24 giờ; (ii) Cho toàn bộ hỗn hợp ở bước 2 vào bình Teflon (bọc thép) và đặt trong tủ sấy ở 100 °C trong 6 giờ. Sau đó, lọc lấy sản phẩm rắn, rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở 100 °C thu được Fe/diatomite.

Bước 4: Hoạt hóa vật liệu bằng cách nung Fe/diatomite mới điều chế ở 300 °C (hoặc 500 °C) trong 5 giờ.

2.3. Khảo sát phản ứng phân hủy phenol bằng hydrogen peroxide

Trong mỗi thí nghiệm, một lượng chất xúc tác nhất định được khuấy trộn với 100 mL dung dịch phenol có nồng độ và pH xác định (giá trị pH được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M) và 2 mL H_2O_2 30%. Bình phản ứng được đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt và ổn định ở nhiệt độ cố định trong khoảng 30–70 °C. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, lọc để loại bỏ chất xúc tác, nồng độ của phenol còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp HPLC. Điều kiện thực nghiệm: detector SPD-20A quét ở bước sóng 254 nm, cột Shim-pack GIST C18 (kích thước hạt 5 μm , kích thước cột 4,6x250 mm, Shimadzu, Japan), hệ dung môi acetonitrile/methanol/nước với tỉ lệ 1/1/8 về thể tích, tốc độ pha động 1 mL/phút, thể tích bơm mẫu 20 μL .

Hiệu suất phân hủy phenol được tính theo công thức (1).

$$HS (\%) = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó, S_0 và S_t là diện tích peak phenol tương ứng với thời điểm ban đầu và thời điểm t .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hoạt tính xúc tác của Fe/diatomite được điều chế theo các qui trình khác nhau

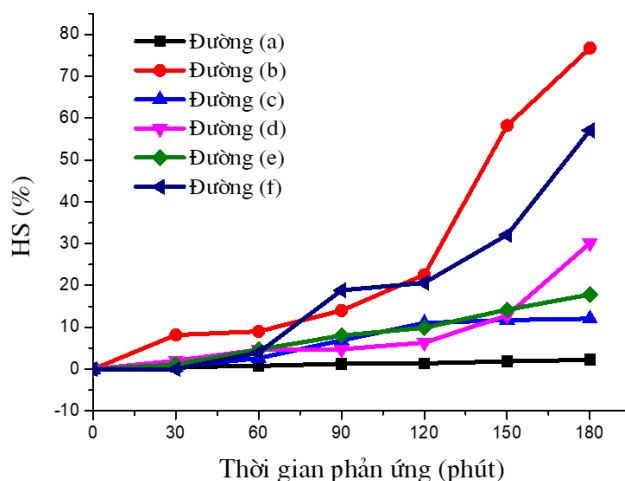
Hình 1 biểu diễn hiệu suất phân hủy phenol trên các mẫu xúc tác Fe/diatomite được điều chế bằng các cách khác nhau. Có thể thấy rằng hàm lượng phenol trong dung dịch gần như không thay đổi khi sử dụng mẫu Fe/diatomite được điều chế theo phương án *a* (Keo $Fe(OH)_3$ + Diatomite + Khuấy từ ở nhiệt độ môi trường trong 24 giờ). Các mẫu Fe/diatomite được điều chế theo các phương án còn lại (*b-f*) đều có hoạt tính xúc tác cho phản ứng phân hủy phenol bởi H_2O_2 . Trong đó, mẫu Fe/diatomite được điều chế theo phương án *b* (Keo $Fe(OH)_3$ + Diatomite + Thủy nhiệt trong bình Teflon ở 100 °C trong 6 giờ) có hoạt tính xúc tác với hiệu suất phân hủy phenol cao nhất (khoảng 77% sau 180 phút phản ứng). Do đó, mẫu Fe/diatomite này được lựa chọn để tiếp tục nghiên cứu.

3.2. Tính chất hóa lý đặc trưng của vật liệu

Giản đồ XRD trình bày ở Hình 2a cho thấy khoáng diatomite Phú Yên có cấu trúc vô định hình là chủ yếu (peak tù tại $2\theta = 20-25^\circ$ là đặc trưng cho SiO_2 vô định hình), và hầu như không chứa các tinh thể quartz [7, 8]. Đối với Fe/diatomite, đường nhiễu xạ cũng có dạng tương tự như diatomite, không xuất hiện peak nhiễu xạ đặc trưng của sắt oxide. Điều này chỉ ra rằng các dạng sắt oxide đã phủ trên nền diatomite có độ tinh thể thấp hoặc vô định hình. Kết quả tương tự cũng được quan sát thấy khi Li và cộng sự [8] phủ nano- MnO_2 lên nền Fe_3O_4 /diatomite.

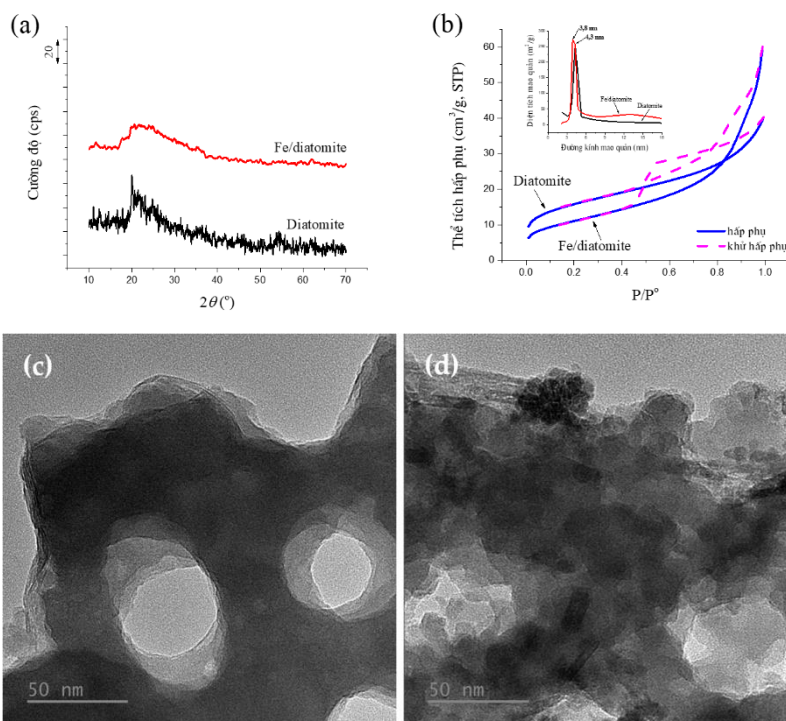
Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen của diatomite và Fe/diatomite đều thuộc loại II và vòng trễ loại H3 (Hình 2b), chỉ ra sự tồn tại của các cấu trúc đại mao quản với kích thước và hình dạng không đồng đều. Đường phân bố mao quản (chèn trong Hình 2b) cho thấy diatomite có chứa các mao quản với đường kính chừng 4,3 nm, trong khi Fe/diatomite có các mao quản với đường kính tập trung ở 3,8 nm. Diatomite có diện tích bề mặt riêng lớn (55,4 m²/g), tương đương với công bố của Son và cộng sự [3]. Sự biến tính diatomite với sắt làm giảm diện tích bề mặt của vật liệu, S_{BET} của Fe/diatomite là 40,0 m²/g.

Ảnh TEM cho thấy bề mặt diatomite có các lỗ với đường kính chừng 50 nm (Hình 2c). Các lỗ này bị phủ gần kín và bề mặt của diatomite trở nên sần sùi hơn sau khi được biến tính với kim loại sắt (Hình 2d). Những hình thái mới này được cho là các dạng tồn tại của sắt oxide trên nền diatomite. Đây có lẽ là nguyên nhân làm cho diện tích và đường kính mao quản của mẫu Fe/diatomite thấp hơn so với diatomite ban đầu.



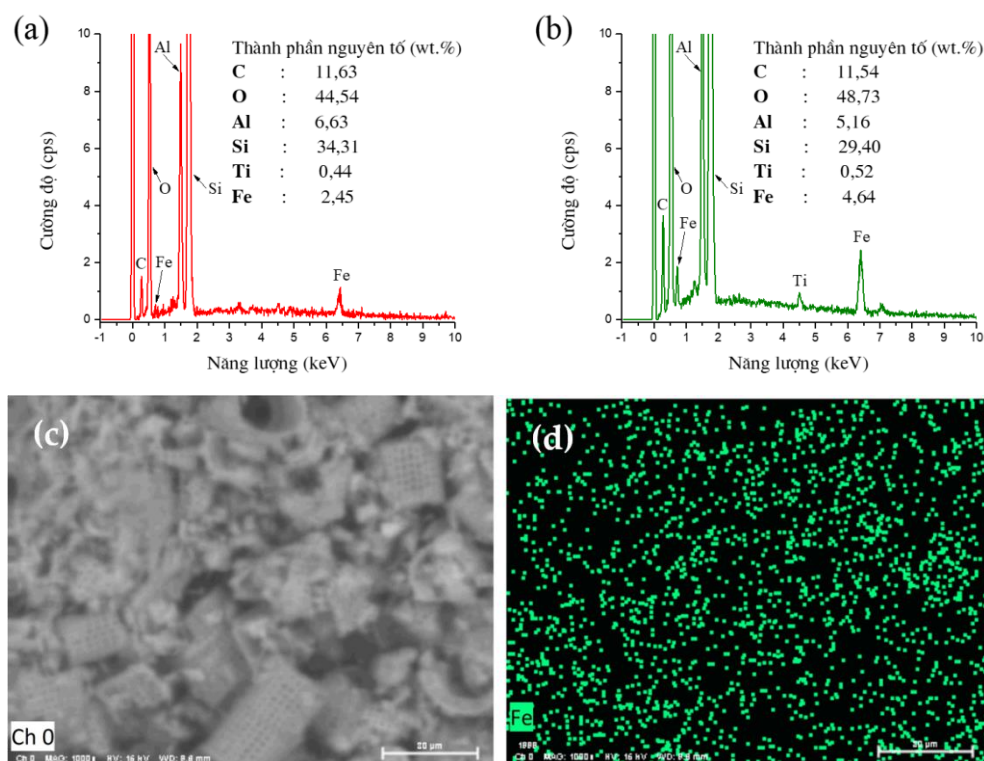
Hình 1. Hiệu suất phân hủy phenol trên các mẫu Fe/diatomite được điều chế theo các cách khác nhau: *Đường a)* Keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + Diatomite + Khuấy từ ở nhiệt độ môi trường trong 24 giờ; *Đường b)* Keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + Diatomite + Thủy nhiệt trong bình Teflon ở 100 °C trong 6 giờ; *Đường c)* Keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + Diatomite + Thủy nhiệt trong bình Teflon ở 150 °C trong 6 giờ; *Đường d)* Keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + Diatomite + Thủy nhiệt trong bình Teflon ở 100 °C trong 6 giờ + Nung ở 300 °C; *Đường e)* Keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + Diatomite + Thủy nhiệt trong bình Teflon ở 100 °C trong 6 giờ + Nung ở 500 °C; *Đường f)* Dung dịch FeCl_3 + Diatomite + Thủy nhiệt trong bình Teflon ở 100 °C trong 6 giờ.

(Điều kiện thí nghiệm: nồng độ phenol ban đầu 1000 mg/L; 0,1 g vật liệu; 30 °C; $\text{pH}_{\text{ban đầu}}$ 7,12).



Hình 2. Giảm nhiễu XRD (a) và đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen (b) của diatomite và Fe/diatomite; Ảnh TEM của diatomite (c) và Fe/diatomite (d).

Thành phần hóa học của diatomite và Fe/diatomite được phân tích bằng EDX trình bày ở Hình 3. Các nguyên tố hiện diện trong vật liệu gồm C, O, Al, Si, Ti và Fe. Trong đó, hàm lượng nguyên tố Fe trên mẫu Fe/diatomite (4,64%) lớn hơn đáng kể so với diatomite (2,45%). Đây là nguyên nhân làm tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu Fe/diatomite trong phản ứng phân hủy phenol bởi H_2O_2 . Sự ánh xạ của nguyên tố Fe cũng cho thấy rằng sắt được phân bố đều đặn trên diện tích của vật liệu (Hình 3c và d).

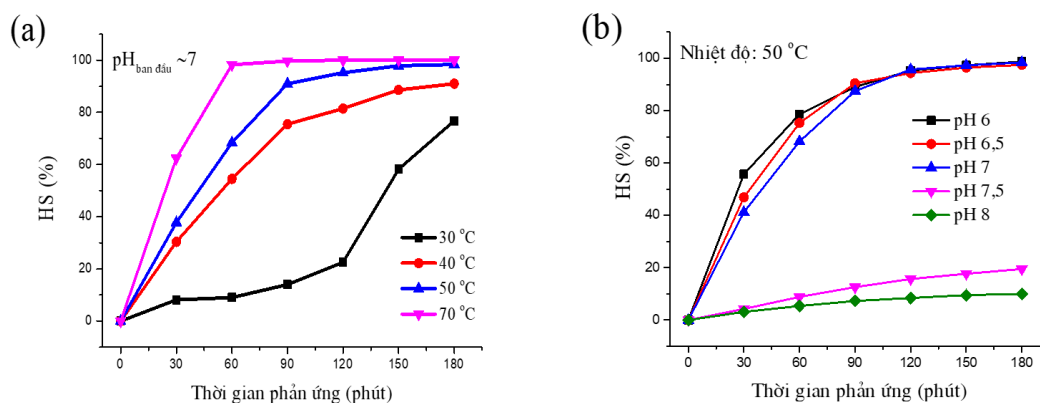


Hình 3. Phổ EDX và thành phần nguyên tố: a) Diatomite, b) Fe/diatomite; Ảnh hiển vi điện tử (c) và ánh xạ đối với nguyên tố Fe (d) của mẫu Fe/diatomite.

3.3. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu suất phân hủy phenol trên xúc tác Fe/diatomite

Hiệu suất phân hủy phenol theo thời gian trên xúc tác Fe/diatomite trong khoảng nhiệt độ phản ứng 30–70 °C được trình bày ở Hình 4a. Ở 30 °C, phenol bị phân hủy chậm, hiệu suất chỉ đạt khoảng 20% sau 120 phút phản ứng. Sau đó, hiệu suất phân hủy tăng nhanh và đạt được 76,7% ở 180 phút phản ứng. Khi tăng nhiệt độ phản ứng thì hiệu suất phân hủy phenol tăng nhanh, chỉ ra rằng nhiệt độ có ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ phân hủy phenol. Ở 70 °C, hiệu suất phân hủy đạt 98,3% sau 60 phút và phenol bị phân hủy hoàn toàn ở 120 phút phản ứng. Hiệu suất phân hủy phenol đạt được trong nghiên cứu này tương tự như công bố của Son và cộng sự [3] khi thực hiện trên xúc tác F-diatomite, nhưng điều kiện thực nghiệm về nhiệt độ và pH ban đầu trong nghiên cứu này thuận lợi hơn đáng kể (70 °C, pH 7 so với 90 °C, pH 4,7).

Hình 4b trình bày ảnh hưởng của pH dung dịch phenol ban đầu đến hiệu suất phân hủy phenol. Có thể thấy rằng hiệu suất phân hủy không khác nhau nhiều khi pH thay đổi từ 6 đến 7. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy giảm mạnh ở $\text{pH} \geq 7,5$. Điều này chỉ ra rằng quá trình kích hoạt H_2O_2 xảy ra không thuận lợi trong môi trường kiềm. Biểu hiện tương tự cũng được tìm thấy trong công bố [3].



Hình 4. Hiệu suất phân hủy phenol ở các nhiệt độ phản ứng (a) và pH ban đầu (b) khác nhau.

(Điều kiện thí nghiệm: nồng độ phenol ban đầu 1000 mg/L; 0,1 g Fe/diatomite).

Trong các nghiên cứu tiếp theo, nhiệt độ phản ứng ở 50 °C và pH dung dịch phenol ban đầu bằng 7 được cố định để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ phenol, liều lượng Fe/diatomite và thời gian phản ứng. Thiết kế Box-Behnken cho ba biến quá trình được thể hiện trong Bảng 1 ở ba mức thực nghiệm cho mỗi biến. Các giá trị được phép của chúng bao gồm $\{-1,0,+1\}$ tương ứng cho mức thấp, trung bình và cao. Phần mềm Minitab (Version 16, Minitab Inc., Pennsylvania State, USA) được sử dụng để xây dựng ma trận thí nghiệm cho mô hình đa thức bậc 2 bằng phương pháp bề mặt đáp ứng theo thiết kế kiểu Box-Behnken có số lượng thí nghiệm là 13, số lượng thí nghiệm tại tâm là 1. Ma trận thí nghiệm được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 1. Phạm vi và các mức của biến độc lập cho quá trình phân hủy phenol trên Fe/diatomite

Biến độc lập (đơn vị)	Ký hiệu	Mức		
		- 1	0	+ 1
Nồng độ phenol ban đầu (mg/L)	A	1000	1500	2000
Liều lượng chất xúc tác (g/L)	B	0,5	1,0	1,5
Thời gian phản ứng (phút)	C	60	120	180

Điều kiện của 13 nghiên cứu thực nghiệm, giá trị thực nghiệm và dự đoán của HS (%) được đưa ra trong Bảng 2. Hiệu suất phân hủy phenol được tìm thấy trong khoảng 11,99–100,00%. Phương trình đa thức bậc hai đã được suy ra bằng cách sử dụng

dữ liệu trong Bảng 2 để thể hiện mối quan hệ giữa HS (%) và các thông số quá trình theo các yếu tố đã được mã hóa (phương trình 2).

$$\text{HS (\%)} = -113,217 + 3,02142 \cdot 10^{-4}A + 308,537B - 873,453 \cdot 10^{-4}C - 141,607B^2 + 0,329489BC \quad (2)$$

Trong đó: A, B và C là các biến quá trình đã được mã hóa.

Với $R^2 = 0,9875$ chứng tỏ phương trình hồi quy bậc 2 có sự tương thích cao với các kết quả thực nghiệm. Ngoài ra, phân tích phương sai (Analysis of Variance) đã được áp dụng để xác định ý nghĩa của từng tham số. Giá trị p cho mỗi trong ba yếu tố được trình bày trong Bảng 3. Các yếu tố tương tác đã được chọn để đánh giá, gồm B^2 và BC , có giá trị $p \leq 0,05$ là những yếu tố duy nhất có ý nghĩa. Hình 5 biểu diễn HS (%) dự đoán so với thực nghiệm và đồ thị xác suất chuẩn hóa của phần dư. Các giá trị phần dư nằm trên một đường thẳng cho thấy các sai số được phân phối hợp lý [1].

Bảng 2. Ma trận thiết kế cho các biến, phản hồi thực nghiệm và dự đoán (HS (%)) ở nhiều mức yếu tố khác nhau

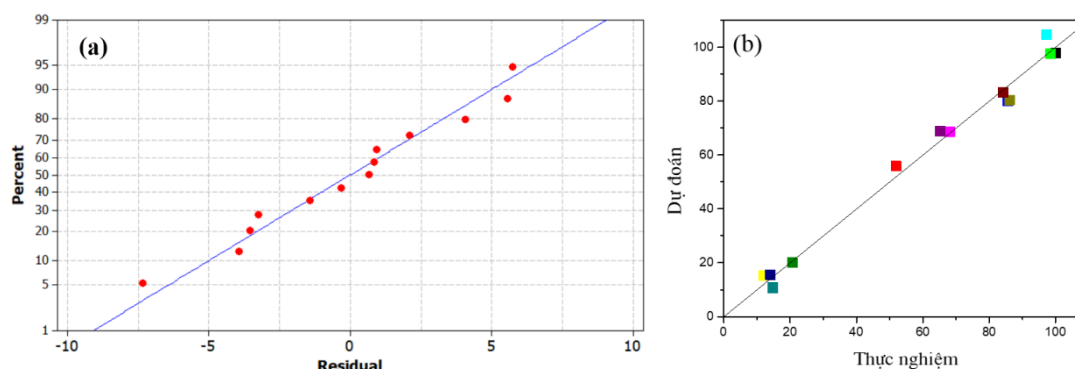
STT	Biến mã hóa			Biến thực			HS (%)	
	A	B	C	Nồng độ phenol ban đầu (mg/L)	Liều lượng chất xúc tác (g/L)	Thời gian phản ứng (phút)	Thực nghiệm	Dự đoán
1	+1	0	+1	2000	1,0	180	100,00	97,90
2	+1	0	-1	2000	1,0	60	65,30	68,85
3	-1	0	+1	1000	1,0	180	98,45	97,60
4	-1	0	-1	1000	1,0	60	68,23	68,54
5	0	+1	+1	1500	1,5	180	97,31	104,67
6	0	+1	-1	1500	1,5	60	51,89	55,84
7	0	-1	+1	1500	0,5	180	20,68	20,04
8	0	-1	-1	1500	0,5	60	14,80	10,75
9	+1	+1	0	2000	1,5	120	86,15	80,40
10	+1	-1	0	2000	0,5	120	14,10	15,54
11	-1	+1	0	1000	1,5	120	85,67	80,10
12	-1	-1	0	1000	0,5	120	11,99	15,24
13	0	0	0	1500	1,0	120	84,15	83,22

Bảng 3. Giá trị p tương ứng với các hệ số khác nhau

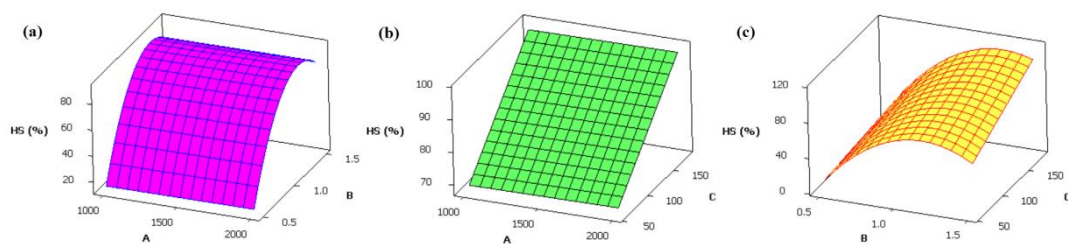
Biến	Hằng số	A	B	C	B ²	BC
Hệ số	-113,217	$3,02142.10^{-4}$	308,537	$-873,453.10^{-4}$	-141,607	0,329489
Giá trị p	0,000	0,936	0,000	0,365	0,000	0,006

Biểu đồ bề mặt ba chiều về tác động của ba thông số độc lập, như nồng độ phenol ban đầu, liều lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng, để phân hủy phenol được đưa ra trong Hình 6. Các biểu đồ này có thể được hiểu là biểu diễn đồ họa của phương trình mô hình hồi quy được sử dụng để giải quyết các điều kiện tối ưu của các yếu tố và thường được áp dụng để chứng minh sự hiểu biết về các loại tương tác giữa các biến có thể được sử dụng để cải thiện hiệu suất phân hủy. Từ độ cong của các biểu đồ 3D trong Hình 6a–c, có thể thấy rằng hiệu suất phân hủy phenol tăng mạnh khi tăng liều lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng, nhưng giảm nhẹ ở liều lượng chất xúc tác cao. Ngoài ra, cũng có thể thấy rằng nồng độ phenol ban đầu không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất phân hủy phenol trong phạm vi nhất định.

Giá trị hiệu suất phân hủy phenol với mục tiêu khoảng 99% được dự đoán bằng phần mềm Minitab (v. 16) cho ba thông số quá trình tìm thấy được lần lượt là 1500 (mg/L), 1,18 (g/L) và 148,7 (phút) tương ứng với nồng độ phenol ban đầu, liều lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng. Ở các điều kiện này, thực nghiệm cho thấy hiệu suất phân hủy phenol đạt được 95,23%. Kết quả thu được bằng thực nghiệm, trong cùng điều kiện, gần giống với kết quả dự đoán của phần mềm, điều đó khẳng định độ tin cậy của mô hình.



Hình 5. Đồ thị xác suất chuẩn hóa của phần dư (a), phản hồi dự đoán so với thực nghiệm (b) đối với HS (%).



Hình 6. Biểu đồ bề mặt mô tả ảnh hưởng của các biến lên HS (%): a) Nồng độ phenol ban đầu và liều lượng chất xúc tác; b) Nồng độ phenol ban đầu và thời gian phản ứng; c) Liều lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã đánh giá hiệu quả phân hủy phenol sử dụng xúc tác Fe/diatomite và chứng minh tính khả thi của việc sử dụng phương pháp bề mặt đáp ứng. Fe/diatomite được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt từ dung dịch keo của Fe^{3+} và diatomite trong bình thủy nhiệt Teflon ở 100°C trong 6 giờ. Fe/diatomite thu được có diện tích bề mặt riêng ($40,0 \text{ m}^2/\text{g}$) hơi thấp hơn so với diatomite ban đầu ($55,4 \text{ m}^2/\text{g}$). Sắt oxide tồn tại trên nền diatomite có cấu trúc vô định hình, đồng thời phủ đầy các mao quản và bề mặt của diatomite. Hàm lượng nguyên tố sắt trên Fe/diatomite là 4,64% (wt.) và được phân bố đều trên nền của diatomite. Xúc tác Fe/diatomite chỉ hoạt động hiệu quả trong môi trường acid hoặc trung tính. Ngoài ra, kết quả thực nghiệm cũng được mô hình hóa hiệu quả bằng cách sử dụng phương trình bậc hai cho biến phản hồi (HS (%)) liên quan đến nồng độ phenol ban đầu, liều lượng chất xúc tác và thời gian phản ứng. Độ chính xác của mô hình đã được kiểm tra đối với nồng độ phenol ban đầu là 1500 mg/L với điều kiện tối ưu, bao gồm liều lượng chất xúc tác là $1,18 \text{ g/L}$ và thời gian phản ứng là $148,7$ phút. Mô hình dự đoán hiệu suất phân hủy phenol là 99%, trong khi thực nghiệm thu được là 95,23%. Kết quả thu được từ thực nghiệm gần giống với kết quả dự đoán của mô hình đã khẳng định độ tin cậy của phương pháp bề mặt đáp ứng theo thiết kế Box-Behnken.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Seloglu, R. Orhan, V. Selen, G. Dursun (2024). Analysis of Photocatalytic Degradation of Phenol by Zinc Oxide Using Response Surface Methodology, *ChemistryOpen*, Vol. 13.
- [2] J. Xu, X. Yun, M. Li, Y. Tian, X. Lei, F. Zhang (2021). Iron-containing palygorskite clay as Fentonreagent for the catalytic degradation of phenol in water, *RSC Adv.*, Vol. 11, pp. 29537-29542.
- [3] B. H. Son, V. Q. Mai, D. X. Du, N. H. Phong, N. D. Cuong, D. Q. Khieu (2017). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solution over Fe–Mn binary oxides diatomite composite, *J. Porous Mater.*, Vol. 24, pp. 601-611.

- [4] V. K. Gupta, Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal–A review, *Journal of Environmental Management*, Vol. 90(8), pp. 2313-2342.
- [5] M. I. Stefan (2017). *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*, IWA Publishing, Website: <http://https://iwaponline.com/ebooks/book/277/Advanced-Oxidation-Processes-for-Water>.
- [6] S. Asimakoula, O. Marinakos, E. Tsagogiannis, A. I. Koukkou (2023). Phenol Degradation by *Pseudarthrobacter phenanthrenivorans* Sphe3, *Microorganisms*, Vol. 11, p. 524.
- [7] D. Dai, H. Liang, D. He, H. Potgieter, M. Li (2021). Mn-doped Fe₂O₃/diatomite granular composite as an efficient Fenton catalyst for rapid degradation of an organic dye in solution, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 97, pp. 329-339.
- [8] Z. Li, X. Tang, K. Liu, J. Huang, Y. Xu, Q. Peng, M. Ao (2018). Synthesis of a MnO₂/Fe₃O₄/diatomite nanocomposite as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for methylene blue degradation, *Beilstein J. Nanotechnol.*, Vol. 9, pp. 1940-1950.
- [9] <https://diatomite.vn/>, Công ty cổ phần Diatomite Việt Nam, Truy cập ngày 14 tháng 3 năm 2022.

APPLICATION OF Fe/DIATOMITE AS CATALYST FOR PHENOL DEGRADATION REACTION

Pham Dinh Du¹, Huynh Thanh Danh^{2,3,*}

¹Thu Dau Mot University, Binh Duong, Vietnam

²Giong Rieng High School, Kien Giang, Vietnam

³University of Sciences, Hue University, Vietnam

* Email: danhht.c3gr@gmail.com

ABSTRACT

The reaction of phenol decomposition in aqueous solution by H₂O₂ on a Fe/diatomite catalyst was investigated. The Fe/diatomite catalyst was prepared by attaching iron metal species in aqueous solution from FeCl₃·6H₂O onto diatomite. Under suitable conditions, the obtained Fe/diatomite contained 4.64% (wt.) Fe element and had a specific surface area of 40.0 m²/g. The iron was evenly distributed on the diatomite matrix. Response surface methodology was used to optimize three factors, including initial phenol concentration, catalyst dosage and reaction time, affecting the phenol degradation efficiency using Box-Behnken design, while the reaction temperature and solution pH were fixed at 50 °C and pH 7. The results of the model analysis showed that the optimal operating conditions of the parameters were 1500 (mg/L), 1.18 (g/L), and 148.7 (min) for initial phenol concentration, catalyst dosage and reaction time, respectively. Under these conditions, the phenol degradation efficiency predicted by the model was 99%.

Keywords: Box-Behnken design, Fe/diatomite, phenol degradation, response surface methodology.



Phạm Đình Dũ sinh năm 1979. Ông tốt nghiệp Cử nhân Khoa học ngành Hóa học tại trường Đại học Sư phạm Quy Nhơn năm 2002. Năm 2008, ông tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Năm 2012, ông nhận học vị Tiến sĩ ngành Hóa học, chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại Đại học Huế. Hiện nay, ông công tác tại trường Đại học Thủ Dầu Một, tỉnh Bình Dương.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu hấp phụ và xúc tác.



Huỳnh Thanh Danh sinh ngày 22/11/1982, Giồng Riềng, Kiên Giang. Ông tốt nghiệp Đại học Sư phạm Hóa học năm 2003 tại trường Đại học Cần Thơ và thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý năm 2018 tại trường Đại học Đồng Tháp. Hiện nay, ông đang công tác tại trường THPT Giồng Riềng, huyện Giồng Riềng, tỉnh Kiên Giang. Ông hiện đang là nghiên cứu sinh chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Tổng hợp vật liệu và ứng dụng trong hấp phụ, xúc tác, điện hóa.