

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XÚC TÁC QUANG HÓA FENTON TRONG XỬ LÝ CHẤT MÀU XANH METHYLEN CỦA VẬT LIỆU Fe-CuBDC@Fe₃O₄

ĐỖ THỊ LONG

*Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh
dothilong@iuh.edu.vn*

Tóm tắt. Vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄ được tổng hợp trực tiếp bằng phương pháp nhiệt dung môi với ligand axit terephthalic tái sinh từ chai nhựa thải PET. Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, FTIR, EDX, TGA, SEM, UV-VIS và được đánh giá khả năng xúc tác quang hóa dị thể Fenton trong xử lý chất màu xanh methylen (MB). Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý chất màu đã được khảo sát một cách chi tiết. Với các điều kiện tối ưu như lượng vật liệu 1 g/L; lượng H₂O₂ 0,5 mL, pH 6 và thời gian thực hiện 60 phút, vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄ thể hiện khả năng xử lý chất màu vượt trội so với CuBDC@Fe₃O₄, có thể xử lý gần như hoàn toàn chất màu trong các dung dịch có nồng độ đến 500 mg/L. Với hiệu suất xử lý đạt 70% đối với dung dịch MB 200 mg/L sau 4 lần sử dụng, Fe-CuBDC@Fe₃O₄ là vật liệu đầy hứa hẹn trong ứng dụng xử lý thuốc nhuộm MB trong nước thải công nghiệp.

Từ khóa. axit terephthalic tái sinh, Fe-CuBDC@Fe₃O₄, CuBDC từ tính, xanh methylen, xúc tác quang hóa Fenton.

DEGRADATION OF METHYLENE BLUE BY HETEROGENEOUS PHOTO-FENTON REACTION CATALYZED BY Fe-CuBDC@Fe₃O₄

Abstract. Fe-CuBDC@Fe₃O₄ material was synthesized directly by thermo-solvent method from terephthalic acid ligand regenerated from PET waste plastic bottles. The synthesized materials were characterized by XRD, EDX, SEM, FTIR, TGA, UV-VIS and utilized as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of methylene blue dye (MB) in aqueous solution. The factors affecting the heterogeneous Fenton photocatalysis were investigated in detail. With the optimal conditions, such as, material loading of 1 g/L; dosage of H₂O₂ 0.5 mL, pH 6 and contact time 60 minutes, an almost complete degradation was achieved for methylene blue concentrations up to 500 mg/L. Recycling studies demonstrated that Fe-CuBDC@Fe₃O₄ is a promising heterogeneous photo-Fenton catalyst for long term removal of methylene blue dye from industrial wastewater.

Keywords. recycled terephthalic acid, Fe-CuBDC@Fe₃O₄, magnetic CuBDC, methylene blue, photo-Fenton catalyst.

1 MỞ ĐẦU

Việc loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp nói chung và ngành dệt may nói riêng trở thành một nhiệm vụ đầy thách thức khi ảnh hưởng của chúng đối với môi trường và sức khỏe nhân loại ngày càng nghiêm trọng. Trong đó, chất màu chiếm vị trí số một trong danh sách các chất ô nhiễm do độc tính của chúng đối với vi sinh vật, nhu cầu oxy hóa học cao và khả năng phân hủy sinh học kém [1]. Trong số các phương pháp được sử dụng xử lý chất màu hiện nay, các quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs) được biết đến là giải pháp hiệu quả để phân hủy chất màu trong nước thải công nghiệp thông qua việc tạo ra gốc hydroxyl (OH•) không chọn lọc, có khả năng phản ứng mạnh và là một trong những tác nhân oxy hóa mạnh nhất, cao hơn các chất oxy hóa hóa học khác thường được sử dụng trong xử lý nước thải hiện nay [2,3].

Trong số các quá trình oxy hóa nâng cao, xúc tác Fenton đồng thể đã được nghiên cứu và sử dụng trong thực tế [4,5]. Tuy nhiên quá trình này có nhược điểm là việc tạo gốc OH• hiệu quả chỉ xảy ra trong một phạm vi giới hạn của pH (2,5-4) và cần tách sắt hòa tan khỏi nước đã xử lý. Những mặt hạn chế này đã thúc đẩy sự phát triển của quy trình Fenton dựa trên hệ thống xúc tác dị thể. Hơn nữa, việc dùng xúc tác rắn có thể nâng cao tốc độ phân hủy do cơ chế dựa trên khả năng phản ứng của các hợp chất hữu cơ bị hấp phụ [2,5]. Vật liệu khung cơ kim (MOFs) với cấu trúc khung, xốp và diện tích bề mặt lớn thuận lợi cho quá trình hấp phụ, rất triển vọng để phát triển theo hướng ứng dụng này. Hoạt tính xúc tác của MOFs phụ thuộc

vào bản chất của ion kim loại trung tâm. Để tăng hiệu quả xử lý theo hướng kết hợp tính năng hấp phụ chất màu vốn có của MOFs và phân hủy các phân tử đã được hấp phụ bằng phương pháp AOPs, các tác giả đã đưa các kim loại chuyển tiếp, trong đó phổ biến nhất là Fe, vào trong cấu trúc khung của vật liệu để tạo hiệu ứng xúc tác quang hóa Fenton [6-10].

Vật liệu CuBDC từ tính dễ dàng thu hồi để tái sử dụng, được tổng hợp trong điều kiện thí nghiệm đơn giản từ nguồn nguyên liệu axit teraphthalic tái sinh từ rác thải chai nhựa PET, đã được nghiên cứu ứng dụng trong hấp phụ chất màu và cho thấy hiệu quả xử lý trên 80% đối với các dung dịch MB có nồng độ nhỏ hơn 50 mg/L. Đối với các dung dịch có nồng độ lớn, việc hiệu quả xử lý giảm dần theo nồng độ làm hạn chế phạm vi ứng dụng của vật liệu. Để nâng cao hiệu quả xử lý chất màu trên nền vật liệu này, chúng tôi tiếp tục thực hiện pha tạp sắt vào trong khung cấu trúc vật liệu bằng cách thay thế một phần muối đồng bằng muối sắt trong quá trình tổng hợp để tạo hiệu ứng xúc tác quang hóa Fenton. Vật liệu sau khi tổng hợp sẽ được đánh giá khả năng xử lý MB trong các điều kiện khác nhau để làm rõ cơ chế phân hủy chất màu, đồng thời khảo sát lựa chọn các điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý cũng như khả năng tái sử dụng của vật liệu.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: NaOH rắn, HCl, Dimethylformamide đậm đặc (DMF), FeCl₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O và Xanh methylen (MB) có nguồn gốc Trung Quốc; Dichloromethane (DCM) (Việt Nam), Cu(CH₃COO)₂.H₂O (Đức) và chai nhựa PET đã qua sử dụng.

2.2 Tái sinh axit terephthalic từ chai nhựa PET

Axit terephthalic được tái sinh từ chai nhựa PET theo quy trình đã được trình bày tại [11]. Cụ thể, cắt nhỏ chai nhựa PET đã qua sử dụng với kích thước khoảng 1 mm x 1 mm. Cho hỗn hợp gồm NaOH có khối lượng m_{NaOH} và PET có khối lượng m_{PET} (sao cho tỉ lệ n_{NaOH} : n_{PET} = 3 : 1) vào cốc thủy tinh, thêm 80 mL nước, đun trên bếp điện, khuấy đều cho đến khi nhựa dần phân hủy, hỗn hợp chuyển thành chất lỏng màu trắng sữa. Thêm 200 mL nước và khuấy đều để tách natri terephthalat khỏi các chất rắn. Lọc bỏ chất rắn, thu dung dịch. Thêm từ từ axit HCl đậm đặc vào dung dịch sau lọc đến khi xuất hiện kết tủa trắng và dung dịch có pH 2. Lọc tách kết tủa, thu được axit terephthalic màu trắng, thêm 500 mL nước vào để rửa kết tủa đến pH 6 - 7. Kết tủa thu được đem sấy khô ở nhiệt độ 100°C đến khối lượng không đổi, thu được axit terephthalic (H₂BDC).

2.3 Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp Fe₃O₄

Hỗn hợp hai muối FeCl₃.6H₂O và FeCl₂.4H₂O với tỷ lệ mol 2:1 hòa tan trong 100 mL nước cất, dung dịch được khuấy trên bếp ở 80°C trong 30 phút. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH cho đến khi pH = 10, để yên trong 30 phút để duy trì phản ứng. Khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu các hạt kết tủa bằng nam châm, rửa nhiều lần với nước và etanol đến pH 6 - 7. Sấy khô sản phẩm trong 8 giờ ở 60°C thu được nano Fe₃O₄.

Tổng hợp CuBDC, CuBDC@Fe₃O₄, Fe-CuBDC@Fe₃O₄

Vật liệu CuBDC được tổng hợp theo quy trình như đã trình bày tại [11] với khối lượng tác chất được lấy như trong Bảng 1. Để tổng hợp CuBDC@Fe₃O₄ và Fe-CuBDC@Fe₃O₄, lấy khối lượng cần thiết của Fe₃O₄ như trong Bảng 1 cho vào cốc đựng 50 mL H₂O, đánh siêu âm 2 giờ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Cho lần lượt H₂BDC tái sinh, muối Cu(CH₃COO)₂.H₂O và FeCl₃.6H₂O vào 90 mL DMF đánh đến tan. Trộn hai hỗn hợp với nhau, đánh siêu âm 1 giờ rồi cho vào bình phản ứng, sấy liên tục trong 24 giờ ở 100°C. Sau khi được làm nguội đến nhiệt độ phòng, dung môi sử dụng trong quá trình tổng hợp được hút ra, ngâm rửa tinh thể thu được bằng dung môi DMF và DCM. Mỗi dung môi được sử dụng để ngâm rửa ba lần, mỗi lần 10 mL và được ngâm trong 24 giờ. Sau mỗi lần ngâm rửa, dung môi được hút ra và thay bằng dung môi khác.

Bảng 1: Khối lượng các hóa chất cần thiết trong tổng hợp vật liệu

Vật liệu	Khối lượng FeCl ₃ .6H ₂ O (g)	Khối lượng Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O (g)	Khối lượng H ₂ BDC (g)	Khối lượng Fe ₃ O ₄ (g)
CuBDC	0	1.204	1.000	0
CuBDC@Fe ₃ O ₄	0	1.204	1.000	0.157
Fe-CuBDC@Fe ₃ O ₄	0.141	1.082	1.000	0.157

Để xác định thành phần pha và cấu trúc của vật liệu, các mẫu tổng hợp được phân tích trên máy đo nhiễu xạ Shimadzu 6100 (Japan) với bức xạ CuK α ở bước sóng = 1.5417 Å, 40 kV, dòng điện 30 mA; góc quét 10 đến 80°; tốc độ quét 5.000°/phút. Hình thái, kích thước và thành phần nguyên tố (EDX) của các vật liệu được xác định trên máy kính hiển vi điện tử quét HITACHI FE-SEM S4800 với gia tốc điện áp 3.0-10.0 kV. Sự hiện diện của các nhóm chức trong vật liệu được đánh giá bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) với số sóng dao động trong khoảng từ 4000 đến 600 cm⁻¹ trên máy FTIR Cary 630, Agilent (Malaysia). Band gap được tính toán dựa vào kết quả đo phổ hấp thụ UV-VIS trên thiết bị UV-Vis Jasco V-670. Vật liệu còn được phân tích nhiệt trên LabSys Evo TG-DSC 1600, SETARAM (Pháp) với tốc độ gia nhiệt 10°C/1 phút trong môi trường nitơ từ nhiệt độ phòng đến 800°C.

2.4 Đánh giá khả năng xử lý chất màu MB của vật liệu

Các thí nghiệm khảo sát quang xúc tác Fenton xử lý chất màu MB được thực hiện bằng cách cho 100 mL dung dịch MB có nồng độ xác định vào cốc thủy tinh 250 mL, thêm hydrogen peroxide, điều chỉnh pH nếu cần. Sau đó, cho vật liệu vào và khuấy liên tục bằng máy khuấy chân vịt với điều kiện chiếu sáng bởi ánh sáng nhìn thấy (đèn Xenon 500W). Khoảng cách giữa nguồn sáng và cốc chứa hỗn hợp phản ứng được cố định là 40-50 cm. Thí nghiệm được bố trí trong một tủ kín. Sau thời gian nhất định, hỗn hợp được lấy ra, lắng vật liệu bằng nam châm, dung dịch sẽ được phân tích bằng cách đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 664 nm để xác định nồng độ MB còn lại. Các dung dịch sau xử lý còn được phân tích để xác định nhu cầu oxi hóa học COD bằng phương pháp chuẩn độ và hàm lượng Fe, Cu bằng phương pháp AAS.

Hiệu suất xử lý chất màu được tính theo công thức:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

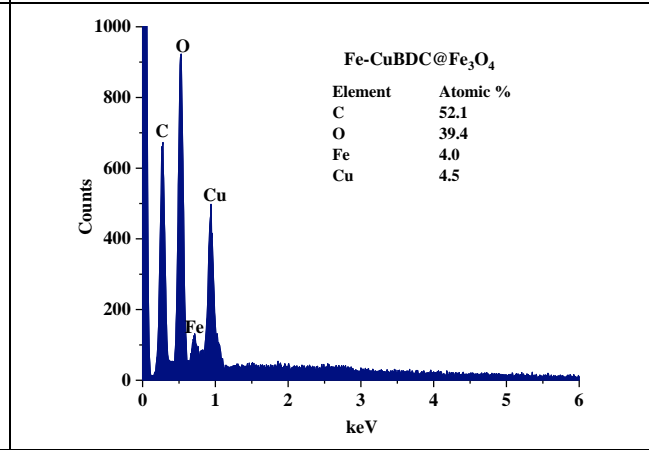
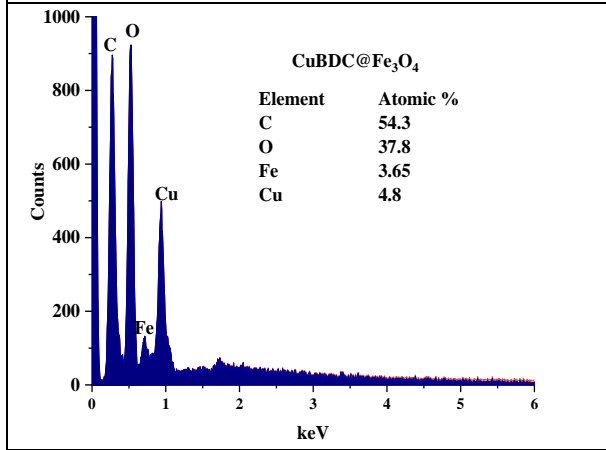
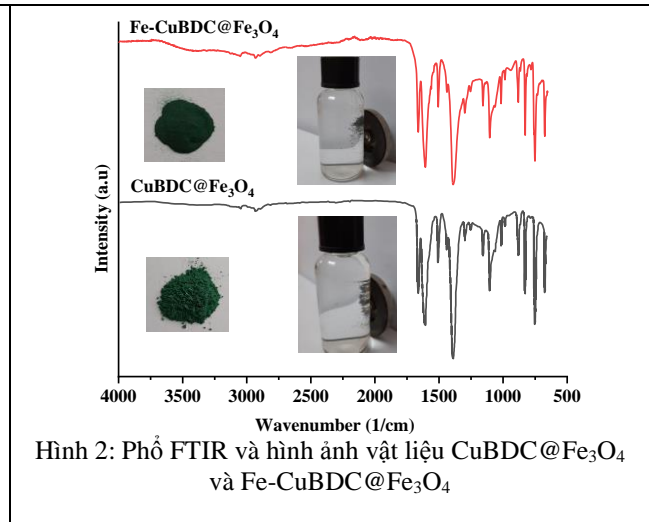
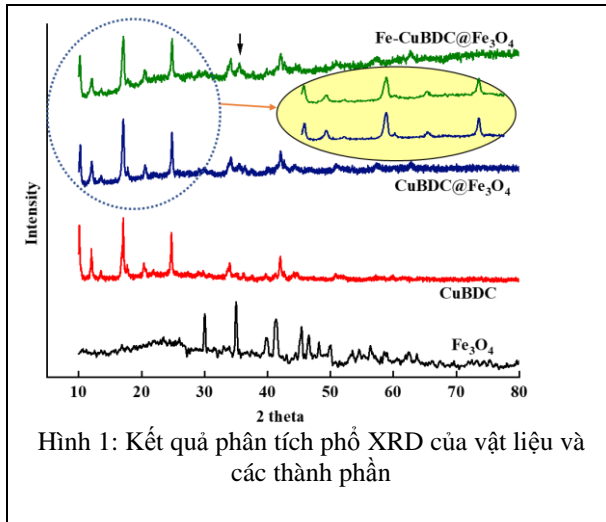
Trong đó, C₀ và C_e là nồng độ MB ban đầu và ở thời điểm t, mg/L; V là thể tích của dung dịch, L; m là khối lượng vật liệu, g.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Đặc trưng vật liệu

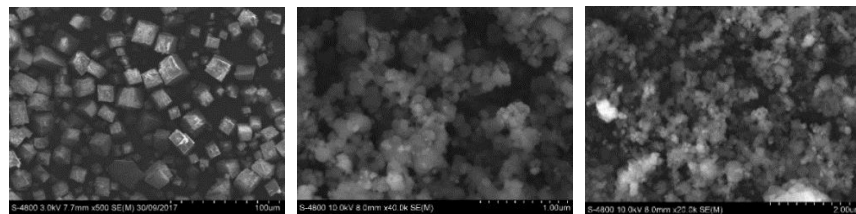
Dữ liệu XRD ở Hình 1 cho thấy các vật liệu khung cơ kim được tổng hợp đều có các peak ở góc nhiễu xạ 2 θ = 10.2; 12.1; 17.1; 24.8 và 41.9. Đây cũng chính là các peak đặc trưng cho vật liệu CuBDC được tổng hợp bởi nhiều tác giả [12,13]. Sự có mặt của thành phần oxit sắt từ được ghi nhận bởi các đỉnh đặc trưng cho Fe₃O₄, đặc biệt tại góc nhiễu xạ 35.5 [14]. Việc thay thế một phần muối đồng bằng muối sắt trong quá trình tổng hợp làm giảm nhẹ peak tại góc nhiễu xạ 12.1 và 17.1, nhưng không ảnh hưởng đến vị trí của các peak đặc trưng. Các peak nhiễu xạ đều có cường độ mạnh, rõ, không có peak lạ, chứng tỏ cả hai vật liệu đều có cấu trúc tương đồng, độ tinh thể cao, không chứa pha Fe₂O₃ và các tạp chất khác.

Với các vùng hấp thụ đặc trưng hoàn toàn tương tự về vị trí và tỉ lệ cường độ giữa các peak (Hình 2), kết quả phân tích phổ FTIR lại một lần nữa khẳng định mức độ tương đồng giữa hai vật liệu. Dao động kéo dài của các liên kết nhóm O=C=O và C=C vòng thơm lần lượt được đặc trưng bởi cực đại hấp thụ trong vùng 1137-878 cm⁻¹ và tại 1510 cm⁻¹ [13]. Liên kết C=O trong nhóm carboxylic của 1,4 benzenedicarboxylic đã deproton hóa khi tạo liên kết với kim loại, được đặc trưng bởi đỉnh hấp thụ tại 1606 cm⁻¹ [12,15]. Vùng hấp thụ 828-676 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động uốn vòng của vòng thơm [15].



Hình 3: Kết quả phân tích EDX của vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ và Fe-CuBDC@Fe₃O₄

Theo kết quả phân tích phổ tán xạ năng lượng quang phổ tia X (EDX) (Hình 3), thành phần hóa học của hai vật liệu trước và sau khi thay một phần muối đồng bằng muối sắt đều chứa cùng thành phần nguyên tố. Tuy nhiên có sự khác biệt ở thành phần phần trăm của Cu và Fe, với hàm lượng Fe trong mẫu Fe-CuBDC@Fe₃O₄ cao hơn. Sự khác biệt còn được ghi nhận bởi màu sắc của vật liệu, so với CuBDC@Fe₃O₄, vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄ có màu xanh rêu đậm (Hình 2). Cùng với kết quả phân tích XRD, điều này chứng tỏ đã thực hiện pha tạp thành công Fe trong cấu trúc khung vật liệu CuBDC@Fe₃O₄. Sự khác nhau về bán kính ion của Cu và Fe có thể dẫn đến những thay đổi nhất định trong cấu trúc. Tuy nhiên, tỉ lệ thay thế được thực hiện trong đề tài không lớn (khoảng 10%) nên vẫn giữ được cấu trúc ban đầu của vật liệu khung cơ kim.

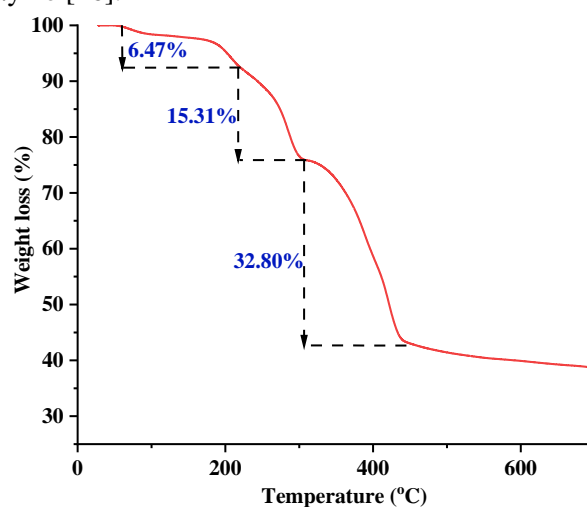


Hình 4: Hình ảnh SEM của vật liệu CuBDC[11]; CuBDC@Fe₃O₄ và Fe-CuBDC@Fe₃O₄

Hình thái bề mặt Fe-CuBDC@Fe₃O₄ cũng được so sánh so với CuBDC và CuBDC@Fe₃O₄ (Hình). Hình thái hạt Fe-CuBDC@Fe₃O₄ và CuBDC@Fe₃O₄ tương tự, không đối xứng và kích thước cũng nhỏ hơn so

với CuBDC. Sự thay đổi hình dạng hạt sau khi gắn Fe₃O₄ có thể do tinh thể khung cơ kim hình thành trên mầm là hạt oxit sắt từ sẵn có, phát triển và bao bọc lấy nó [16].

Vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄ được đánh giá độ bền nhiệt bằng phương pháp TGA (Hình 5). Fe-CuBDC@Fe₃O₄ trải qua các giai đoạn giảm khối lượng tương tự như vật liệu CuBDC đã công bố [11], tuy nhiên các cực đại được ghi nhận ở nhiệt độ thấp hơn. Các giai đoạn giảm khối lượng lần lượt tương ứng với việc loại bỏ: (1) nước hấp phụ vật lý trên bề mặt; (2) nước liên kết hóa học bên trong vật liệu và dung môi DMF trong mao quản chưa bị loại bỏ hoàn toàn; (3) axit terephthalic trên bề mặt do quá trình thăng hoa và cháy khung hữu cơ trong cấu trúc vật liệu [17,18]. Việc pha tạp Fe trong cấu trúc tuy đã làm giảm độ bền nhiệt của vật liệu, nhưng với khả năng bền nhiệt đến khoảng 330°C, vật liệu vẫn hoàn toàn đáp ứng yêu cầu trong ứng dụng xử lý chất màu được nghiên cứu.



Hình 5: Kết quả phân tích TGA của Fe-CuBDC@Fe₃O₄

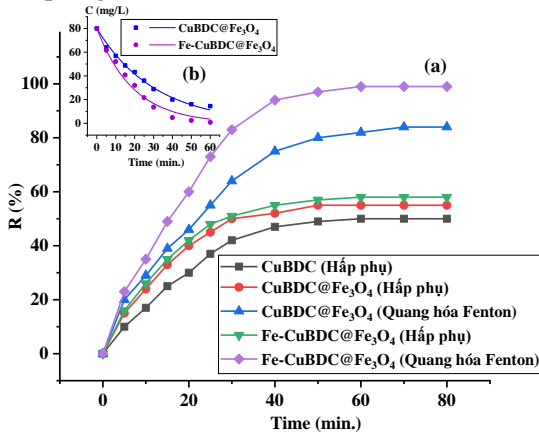
3.2 Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄

Kết quả phân tích đặc trưng vật liệu đã cho thấy Fe-CuBDC@Fe₃O₄ có cấu trúc khung tương tự như CuBDC, nhưng được gắn thêm oxit sắt từ và một phần Fe pha tạp trong cấu trúc khung vật liệu. Với các tâm hấp phụ gần như tương tự so với vật liệu gốc, khả năng hấp phụ của vật liệu có thể sẽ thay đổi không nhiều. Tuy nhiên, song song với khả năng hấp phụ, vật liệu còn có khả năng xúc tác, hoạt tính xúc tác này có được nhờ sự có mặt của Fe trong cấu trúc khung của vật liệu và cả trong thành phần oxit sắt từ. Để làm rõ phần đóng góp của mỗi cơ chế cũng như mỗi thành phần trong hiệu suất xử lý chung của vật liệu, thí nghiệm đã được tiến hành nhằm so sánh hiệu suất xử lý theo thời gian trong các trường hợp khác nhau như Hình 6.

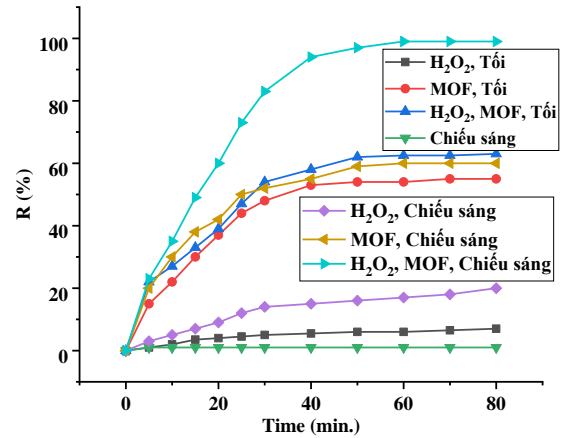
Trong cùng điều kiện thực nghiệm, khả năng hấp phụ MB của các vật liệu CuBDC, CuBDC@Fe₃O₄ và Fe-CuBDC@Fe₃O₄ chênh lệch không đáng kể. Việc gắn oxit sắt từ và đưa Fe vào trong cấu trúc tinh thể phần nào làm thay đổi loại và số lượng tâm hấp phụ, làm tăng nhẹ hiệu suất xử lý. Tuy nhiên, đối với tất cả các vật liệu, với nồng độ khảo sát là 80 mg/L, hiệu suất xử lý đều không quá 60%. Trong điều kiện xúc tác, hiệu quả xử lý của các vật liệu chứa Fe như CuBDC@Fe₃O₄ và Fe-CuBDC@Fe₃O₄ cao hơn hẳn so với khả năng hấp phụ (Hình 6), điều này chứng tỏ ngoài khả năng hấp phụ, vật liệu còn có thể tham gia xúc tác trong điều kiện thích hợp [1,8,19-21], nâng cao khả năng xử lý chất màu. Fe trong thành phần oxit sắt từ CuBDC@Fe₃O₄ giúp tăng hiệu suất xử lý lên 1,5 lần so với trong điều kiện hấp phụ. Trong một số tài liệu, vai trò của oxit sắt từ trong xúc tác quang hóa tuy cũng đã được ghi nhận, nhưng hiệu suất không quá vượt trội [19], không thể xử lý được các dung dịch chất màu có nồng độ lớn. Cụ thể, kết quả khảo sát cho thấy, với nồng độ MB 80 mg/L, chỉ 82% chất màu bị xử lý sau 60 phút tiếp xúc. Trong khi đó, vật liệu pha tạp Fe xử lý hoàn toàn chất màu có nồng độ tương tự, chứng tỏ vai trò quan trọng của các tâm xúc tác Fe trong khung cấu trúc vật liệu.

Để tiếp tục chứng minh cơ chế xử lý chất màu cũng như vai trò của Fe-CuBDC@Fe₃O₄, thực nghiệm tiếp theo được tiến hành với các trường hợp có và không có vật liệu, H₂O₂ và chiếu sáng (Hình 7). Khi vắng mặt H₂O₂ và MOF, dù có chiếu sáng hay không, hiệu suất loại bỏ MB gần như không đáng kể. Việc loại bỏ một phần nhỏ chất màu khi không có vật liệu, chứng tỏ rằng quá trình oxy hóa trực tiếp MB bằng H₂O₂ bị hạn chế, đặc biệt là trong điều kiện không chiếu sáng. Khi có mặt vật liệu, hiệu suất xử lý MB tăng dần theo thời gian phản ứng trong cả hai trường hợp chiếu sáng và trong tối. Trong đó, hiệu suất loại bỏ đạt khoảng 50% trong bóng tối sau 50 phút, chủ yếu là do quá trình hấp phụ. Khi cả MOF và H₂O₂ có mặt trong dung dịch, việc loại bỏ gần như 100% chất màu đạt được sau 50 phút chiếu sáng, trong khi hiệu suất ghi nhận thấp hơn rất nhiều với trường hợp không chiếu sáng. Kết quả so sánh này cho thấy việc loại bỏ khoảng một nửa MB trong dung dịch khảo sát được cho là Fe-CuBDC@Fe₃O₄ hoạt động như một chất xúc tác

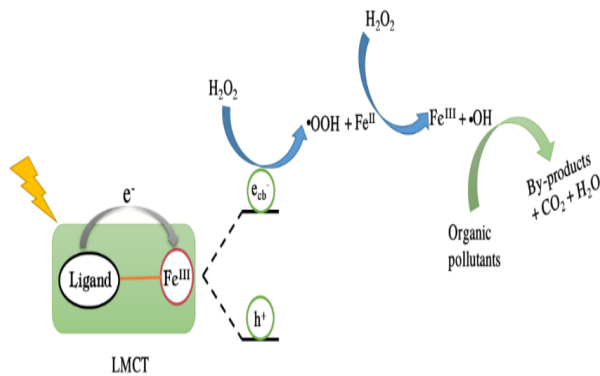
mạnh nhờ sự có mặt của Fe trong cấu trúc vật liệu với điều kiện chiếu sáng và có mặt H₂O₂, tức quá trình xúc tác quang hóa Fenton [6,19].



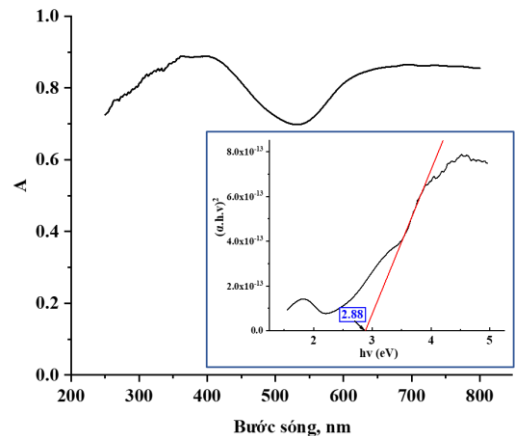
Hình 6: (a) Hiệu suất xử lý theo thời gian với các điều kiện: Nồng độ MB 80 mg/L; Khối lượng vật liệu 1 g/L; pH 6; Thể tích H₂O₂ 0,5 mL và Chiếu sáng trong trường hợp xúc tác. (b) Kết quả biểu diễn theo phương trình Langmuir – Hinshelwood.



Hình 7: Hiệu suất xử lý MB của các hệ khác nhau với các điều kiện: Nồng độ MB 80 mg/L; Khối lượng vật liệu 1 g/L; pH 6 và Thể tích H₂O₂ 0,5 mL, có Chiếu sáng trong trường hợp xúc tác



Hình 8: Sơ đồ giải thích cơ chế xúc tác quang hóa Fenton của vật liệu [28]



Hình 9: Phổ hấp thụ UV-VIS và band gap của vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄

Cơ chế khử màu MB có thể được giải thích dựa trên lý thuyết bán dẫn. Vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄ với cấu trúc không gian ba chiều, trong đó một phần ion Cu được thay thế bởi Fe tại các nút cấu trúc tinh thể, được xem như là chất bán dẫn [7,22]. Các orbital d trống của Fe xen phủ với LUMO của ligand hữu cơ tạo thành vùng dẫn. Khi chiếu sáng vật liệu bởi các photon có năng lượng bằng hoặc lớn hơn độ rộng vùng cấm của nó sẽ kích thích các điện tử (e⁻) từ vùng hóa trị sang vùng dẫn và tạo ra các lỗ trống (h⁺) trong vùng hóa trị (Hình 8). Với phổ hấp thụ mạnh trong vùng bước sóng 400 – 600 nm, trong đó cực đại hấp thụ ghi nhận tại 530 nm, năng lượng vùng cấm (Band gap) của vật liệu được tính toán có giá trị 2.88 eV (Hình 9). Kết quả tương tự cũng được công bố đối với vật liệu MIL-53 với tâm kim loại Fe và ligand H₂BDC [7]. Trong khi đó, độ rộng vùng cấm với trường hợp tâm xúc tác Cu trong khung cấu trúc CuBDC được ghi nhận hẹp hơn nhiều, khoảng 1.24 eV (tương đương bước sóng 1000 nm), nên thời gian tái kết hợp điện tích ngắn, làm tăng tốc độ tái kết hợp và ảnh hưởng mạnh đến khả năng quang hóa [23].

Các lỗ trống có khả năng oxy hóa mạnh, có thể oxy hóa trực tiếp các phân tử hữu cơ bị hấp phụ hoặc các phân tử nước, ion hydroxyl (OH⁻) để tạo ra gốc hydroxyl (•OH). Các gốc •OH hình thành này có khả năng oxy hóa mạnh và có thể phản ứng dễ dàng với các phân tử hữu cơ bị hấp phụ bề mặt. Ngoài ra, các điện tử

quang hóa (e^-) có thể bị giữ lại bởi oxy phân tử để tạo thành gốc superoxide ($\bullet O_2^-$), gốc này cũng có khả năng oxy hóa mạnh để khử màu các phân tử MB [24,25].

Tuy nhiên trên thực tế, rất dễ dàng xảy ra sự tái hợp điện tử (e^-) - lỗ trống (h^+), làm ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất xử lý chất màu của vật liệu, đặc biệt là khi các phân tử MB được hấp phụ trước trên bề mặt của vật liệu tại vị trí không có lợi cho việc chuyển các điện tử quang hóa [7,26]. Trên cơ sở hai yếu tố này có thể giải thích vì sao vật liệu trong điều kiện có chiếu sáng tuy có hiệu suất xử lý cao hơn so với trong bóng tối nhờ có thêm cơ chế xúc tác quang nhưng hiệu suất không như mong đợi. Việc bổ sung H₂O₂ giúp ngăn chặn sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống, nâng cao hiệu quả phân hủy quang thông qua việc tạo ra nhiều gốc $\bullet OH$ hơn (Hình 8) [7,27,28]. Điều này thể hiện rõ qua hiệu suất xử lý MB trong trường hợp có và không có H₂O₂ (Hình 7).

Sự phân hủy của thuốc nhuộm MB trên chất xúc tác quang tuân theo mô hình động học bậc nhất (Hình 6b). Động học bậc nhất Langmuir – Hinshelwood có thể được viết dưới dạng $C = C_0 \cdot e^{-kt}$, trong đó, C_0 là nồng độ ban đầu của MB, C là nồng độ tại thời điểm t của thuốc nhuộm, t là thời gian phản ứng, và K là hằng số tốc độ phản ứng [29]. Hằng số tốc độ của sự phân hủy quang của MB đối với vật liệu CuBDC@Fe₃O₄ và Fe-CuBDC@Fe₃O₄ lần lượt là 0,0327 phút⁻¹ và 0,0521 phút⁻¹.

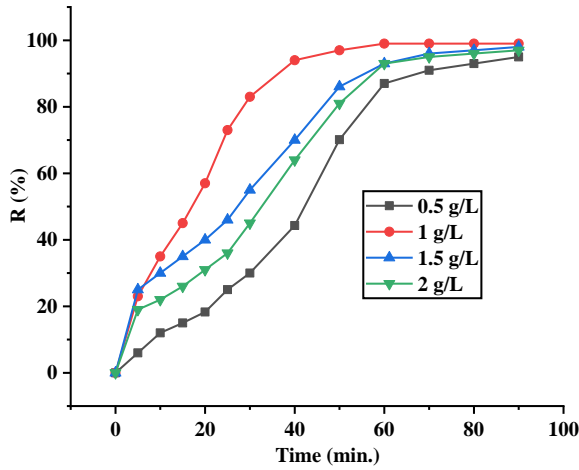
Trong xúc tác, việc làm mất màu dung dịch không đồng nghĩa với việc khoáng hóa hoàn toàn chất màu. Quá trình oxy hóa thuốc nhuộm hữu cơ thường tạo ra các chất trung gian độc hại, thậm chí có thể độc hơn chất màu ban đầu. Để đánh giá toàn diện hơn hiệu quả xử lý, dung dịch trước và sau khi xử lý còn được phân tích để xác định nhu cầu oxy hóa học (COD), một chỉ tiêu để đánh giá nồng độ chất hữu cơ trong nước. COD được xác định bằng cách sử dụng kali dicromat làm chất oxy hóa trong môi trường axit. Lượng dicromat dư được chuẩn bằng sắt (II) amoni sunfat sử dụng chất chỉ thị ferroin [30]. Kết quả phân tích đối với dung dịch khảo sát 80 mg/L cho thấy sự chênh lệch giữa hiệu quả xử lý MB và các hợp chất hữu cơ nói chung. Với giá trị COD giảm 70% so với ban đầu chứng tỏ sau thời gian 60 phút vẫn còn một lượng sản phẩm hữu cơ trung gian chưa bị vô cơ hóa hoàn toàn. Hàm lượng chất hữu cơ sau xử lý có thể phụ thuộc vào thời gian thực hiện. Do đó, một thí nghiệm khác được thực hiện tương tự nhưng với thời gian 120 phút, kết quả cho thấy hiệu quả xử lý đạt 95%. Việc tồn tại các hợp chất hữu cơ trung gian trong dung dịch sau xử lý cũng được ghi nhận bởi nhiều tác giả thông qua chỉ số COD hoặc hàm lượng tổng cacbon hữu cơ (TOC) như Fe₃O₄-MWCNTs làm giảm 45% TOC đối với dung dịch MB 10 mg/L sau 5 giờ tiếp xúc [19]; NH₂-MIL-88B(Fe) làm giảm 60% TOC đối với dung dịch MB 20 mg/L sau 50 phút [6]; Fe-BTC làm giảm 58% TOC đối với dung dịch MB 1,6 mmol/L sau 60 phút [31], TiO₂ làm giảm 62% COD đối với dung dịch Procion Red 150 mg/L sau 12 giờ [32], ...

3.3 Tối ưu hóa các điều kiện xúc tác

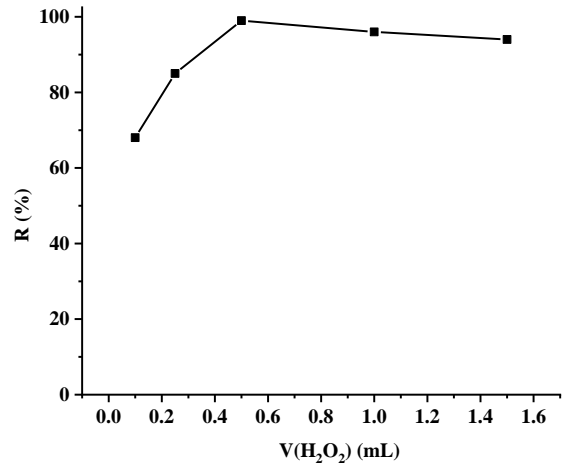
Ảnh hưởng của lượng vật liệu

Tăng lượng vật liệu đồng nghĩa với việc tăng số lượng tâm hoạt động trong hệ, dẫn đến số lượng gốc $\bullet OH$ được tăng cường. Khi lượng vật liệu thay đổi từ 0.5 đến 1 g/L thời gian đạt hiệu quả xử lý cực đại (~100%) giảm từ 80 phút xuống còn 50 phút (Hình 10). Tiếp tục tăng lượng vật liệu lên 1.5 và 2 g/L, tốc độ xử lý chất màu giảm, thời gian cần thiết để đạt hiệu quả tối đa tăng lên 70 phút với cả hai trường hợp. Điều này có thể giải thích khi sử dụng lượng lớn vật liệu, tuy có nhiều gốc hydroxyl tạo ra, nhưng do mật độ hạt trong dung dịch quá lớn làm tăng khả năng va chạm, tăng xác suất tái hợp điện tử (e^-) - lỗ trống (h^+) cũng như che phủ các tâm hoạt động của nhau làm giảm khả năng hấp phụ và từ đó làm chậm quá trình phân hủy chất màu.

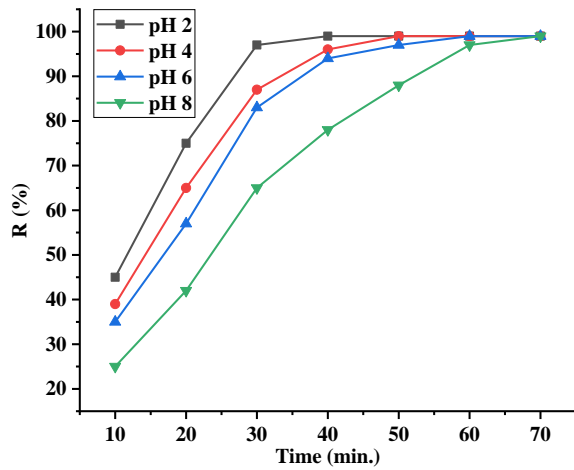
ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XÚC TÁC QUANG HÓA FENTON TRONG XỬ LÝ CHẤT MÀU XANH METHYLEN CỦA VẬT LIỆU Fe-CuBDC@Fe3O4



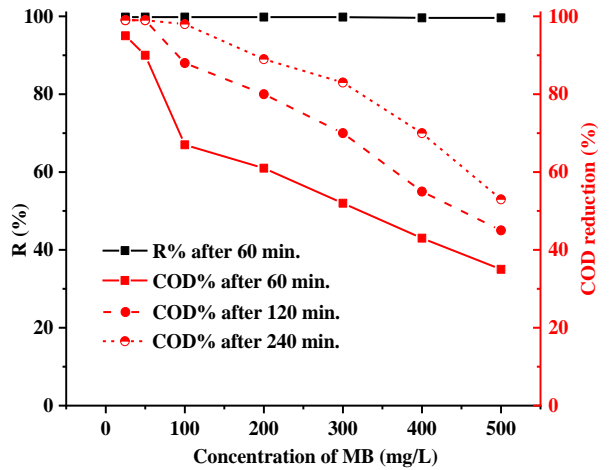
Hình 10: Ảnh hưởng của lượng vật liệu (pH 6; thể tích H₂O₂ 0.5 mL; nồng độ MB 80 mg/L)



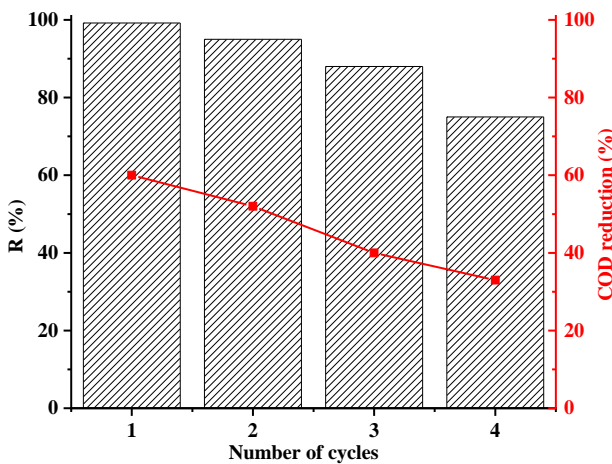
Hình 11: Ảnh hưởng của H₂O₂ (lượng vật liệu 1 g/L; pH 6; thời gian 60 phút; nồng độ MB 80 mg/L)



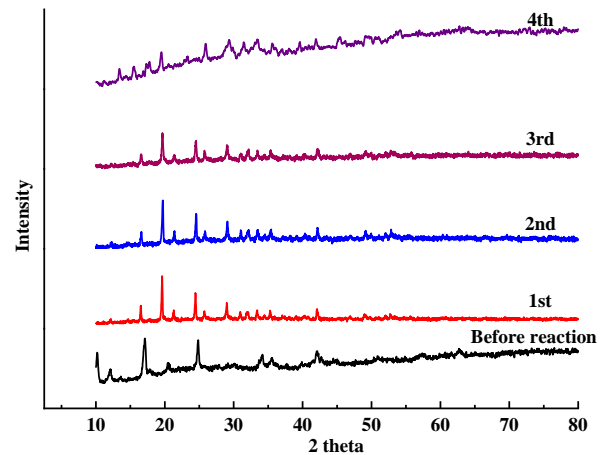
Hình 12: Ảnh hưởng của pH (lượng vật liệu 0.1 g/L; thể tích H₂O₂ 0.5 mL; nồng độ MB 80 mg/L)



Hình 13: Ảnh hưởng của nồng độ chất màu (lượng vật liệu 0.1 g/L; pH 6; thể tích H₂O₂ 0.5 mL)



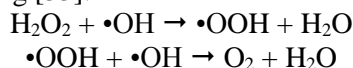
Hình 14: Hiệu suất xử lý MB khi tái sử dụng vật liệu, với nồng độ MB 200 mg/L



Hình 15: Phổ XRD vật liệu sau khi tái sử dụng

Ảnh hưởng của lượng H₂O₂

Ảnh hưởng của lượng H₂O₂ được nghiên cứu với thể tích từ 0.1 đến 1.5 mL (Hình 11). Hiệu suất xử lý MB tăng nhanh khi lượng H₂O₂ tăng trong khoảng 0.1-0.5 mL. Tuy nhiên, với thể tích H₂O₂ trên 0.5 mL, trong thời gian 60 phút, phần trăm MB bị phân hủy thay đổi không đáng kể và có xu hướng giảm dần. Ban đầu, tăng lượng H₂O₂ làm giảm tốc độ quá trình tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống nên hiệu suất xử lý được tăng cường. Nhưng khi lượng H₂O₂ quá nhiều lại làm giảm khả năng phân hủy chất màu do một phần gốc hoạt động •OH bị loại bỏ theo phản ứng [33]:



Môi trường pH

pH là một yếu tố quan trọng có thể ảnh hưởng đáng kể đến quá trình xúc tác không những thông qua hiệu suất phân hủy chất màu mà còn liên quan đến độ bền của vật liệu, như mức độ hòa tan ion kim loại trung tâm, đặc biệt là Fe. Kết quả khảo sát với các môi trường pH 2 – 8 cho thấy môi trường càng axit, hiệu quả loại bỏ MB càng tốt (Hình 12). Điều này thể hiện ở thời gian đạt hiệu suất xử lý MB tối đa. Ảnh hưởng của môi trường pH có thể giải thích do H₂O₂ không bền trong dung dịch kiềm, bị phân hủy để tạo ra H₂O và O₂ [19]. Ngược lại, điều kiện axit có lợi cho việc tạo ra các gốc tự do •OH. Ngoài ra, hiệu suất phân hủy cao hơn trong môi trường axit có thể liên quan đến các ion Fe³⁺ được rửa trôi từ vật liệu. Kết quả phân tích AAS đối với dung dịch sau xử lý cho thấy Fe³⁺ bị rửa trôi một phần, với các nồng độ 3.5; 2.76; 0.50 và 0.15 mg/L lần lượt tương ứng với các pH 2; 4; 6; và 8. Do đó, hoạt độ phân hủy cao hơn ở điều kiện axit một phần liên quan đến các ion Fe³⁺ được giải phóng trong dung dịch. Tuy nhiên, chỉ một lượng nhỏ ion sắt bị rửa trôi, đặc biệt là trong môi trường trung tính và kiềm yếu, nên chắc chắn vật liệu đóng vai trò quan trọng chính trong việc xử lý chất màu [33]. Hiện tượng rửa trôi Fe không chỉ do điều kiện axit hóa mà liên quan đến cả các phản ứng xảy ra trên bề mặt chất xúc tác giữa các vị trí hoạt động sắt và các hợp chất hữu cơ dễ bị oxy hóa [33-35]. Một nguyên nhân liên quan đến điều kiện thực nghiệm cũng có thể dẫn đến việc hòa tan Fe, đó là nhiệt độ [31,33]. Khi chiếu dưới ánh đèn trong không gian nhỏ, kín, khiến nhiệt độ dung dịch thường cao hơn nhiệt độ phòng (khoảng 40°C).

Mặc dù hiệu quả xử lý tốt nhất được ghi nhận ở môi trường axit, nhưng có thể thấy vật liệu vẫn hoạt động hiệu quả trong phạm vi pH rộng (pH 2-8) (Hình 12). Điều này khác với phản ứng Fenton thông thường khi yêu cầu phải thực hiện trong điều kiện axit [31,29,36]. Với phạm vi pH rộng sẽ giúp đơn giản hóa quá trình sử dụng trong thực tế và giảm chi phí xử lý. Tuy với pH trung tính, thời gian đạt kết quả xử lý tối đa có lâu hơn (khoảng 50 phút so với 30 phút ở pH 2), nhưng với mục đích thân thiện với môi trường, thuận tiện khi sử dụng nên pH của dung dịch MB sẽ không được điều chỉnh trong các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của nồng độ chất màu

Ảnh hưởng của nồng độ chất màu được khảo sát với nồng độ MB đến 500 mg/L. Kết quả (Hình 13) cho thấy chất màu MB trong khoảng nồng độ khảo sát được xử lý gần như hoàn toàn với thời gian 60 phút, tuy sau thời gian này, giá trị COD vẫn còn tương đối cao, đặc biệt là các dung dịch có nồng độ lớn. Để xử lý triệt để các sản phẩm trung gian tạo thành trong quá trình khử màu đòi hỏi cần nhiều thời gian hơn. Cụ thể, với dung dịch MB 100 mg/L cần 240 phút để xử lý hoàn toàn các hợp chất hữu cơ trong dung dịch, trong khi với nồng độ 500 mg/L với thời gian này chỉ xử lý được khoảng 50%.

Tái sử dụng vật liệu

Kết quả nghiên cứu cho thấy hoạt tính xúc tác của Fe-CuBDC@Fe₃O₄ giảm nhẹ sau mỗi lần sử dụng (Hình 14). Hiệu suất xử lý MB giảm từ 99% còn 70% và các hợp chất hữu cơ (COD) từ 60% còn 36% đối với nồng độ 200 mg/L sau bốn lần sử dụng. Việc giảm hiệu suất trong quá trình tái sử dụng có thể do việc thu hồi không hoàn toàn vật liệu bằng nam châm khi kích thước hạt nhỏ, phân tán tốt trong dung dịch và sự rửa trôi một phần Fe sau mỗi lần sử dụng. Ngoài ra, kết quả phân tích AAS cho thấy ngoài Fe còn có một lượng Cu bị hòa tan với các nồng độ 1,5 mg/L; 2,6 mg/L; 3,4 mg/L và 4,0 mg/L tương ứng với 4 lần sử dụng. Một số peak bị giảm cường độ và xuất hiện peak lạ trong phổ XRD cho thấy việc rửa trôi ion trung tâm Cu, Fe làm phá vỡ một phần khung cấu trúc và độ kết tinh của vật liệu sau mỗi chu kỳ (Hình 15). Kết quả làm giảm số lượng tâm xúc tác và diện tích bề mặt, ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý [7]. Việc giảm hoạt tính của chất xúc tác còn có thể liên quan đến sự tắc nghẽn các vị trí hoạt động của vật liệu bởi các sản phẩm trung gian trong quá trình xử lý [31,36].

4 KẾT LUẬN

Việc thay thế một phần Cu bằng Fe trong cấu trúc vật liệu khung cơ kim CuBDC@Fe₃O₄ cải thiện đáng kể khả năng xử lý chất màu MB trong điều kiện xúc tác quang hóa Fenton. Trong điều kiện có chiếu sáng và H₂O₂, sau 60 phút vật liệu Fe-CuBDC@Fe₃O₄ làm mất màu hoàn toàn các dung dịch MB có nồng độ đến 500 mg/L. Tuy nhiên, quá trình xử lý chất màu tạo ra các sản phẩm hữu cơ trung gian không màu, các chất này cần nhiều thời gian để có thể xử lý, đặc biệt là các dung dịch MB có nồng độ lớn. Vật liệu thể hiện hoạt tính xúc tác mạnh trong khoảng pH rộng nên đáp ứng được các yêu cầu pH khác nhau trong ứng dụng thực tiễn và dễ dàng trong việc thu hồi bằng nam châm để tái sử dụng. Với hiệu suất xử lý được duy trì khá tốt sau bốn lần sử dụng (trên 70% đối với dung dịch MB 200 mg/L) và không cần sử dụng thêm hóa chất để tái tạo, Fe-CuBDC@Fe₃O₄ là một vật liệu tiềm năng trong ứng dụng xử lý nước thải dệt nhuộm nói riêng và xử lý nước nói chung.

LỜI CẢM ƠN

Xin cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học – Trường Đại học Công nghiệp TP HCM đã tạo điều kiện về thiết bị và cơ sở vật chất trong quá trình thực hiện đề tài nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Song, Y. Shao, S. Ning and L. Tan, Performance of a newly isolated salt-tolerant yeast strain *Pichia occidentalis* G1 for degrading and detoxifying azo dyes, *Bioresource Technology*, vol. 233, pp. 21-29, 2017.
- [2] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, M.I. Pariente, Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, vol. 131, no. 1-3, pp. 245-256, 2007.
- [3] S.K. Patel, S. G. Patel and G.V. Patel, Degradation of Reactive Dye in Aqueous Solution by Fenton, Photo-Fenton Process and Combination Process with Activated Charcoal and TiO₂, In *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, vol. 90, pp. 579-591, 2020.
- [4] P. Bautista, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.A. Zazo and J.J. Rodriguez, An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 83, no. 10, pp. 1323-1338, 2008.
- [5] J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen and J.T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 1450-1459, 2009.
- [6] J. He, Y. Zhang, X. Zhang and Y. Huang, Highly efficient Fenton and enzyme-mimetic activities of NH₂-MIL-88B(Fe) metal organic framework for methylene blue degradation, *Scientific Reports*, vol. 8, pp. 5159, 2018.
- [7] J.J. Du, Y.P. Yuan, J.X. Sun, F.M. Peng, X. Jiang, L.G. Qiu, A.J. Xie, Y.H. Shen and J.F. Zhu, New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, pp. 945-951, 2011.
- [8] L. Ai, C. Zhang, L. Li, and J. Jiang, Iron terephthalate metal-organic framework: Revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148-149, pp. 191-200, 2014.
- [9] H.L. H. Zhao T. Cao, L. Qian, Y. Wang and G. Zhao, Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 400, pp. 81-89, 2015.
- [10] T.A. Vu, G.H. Le, C.D. Dao, L.Q. Dang, K.T. Nguyen, P.T. Dang, H.T.K. Tran, Q.T. Duong, T.V. Nguyen and G.D. Leed, Isomorphous substitution of Cr by Fe in MIL-101 framework and its application as a novel heterogeneous photo-Fenton catalyst for reactive dye degradation, *RSC Advances*, vol. 4, pp. 41185, 2014.
- [11] V.D. Doan, T.L. Do, T.M. T. Ho, V.T. Le and H.T. Nguyen, Utilization of waste plastic pet bottles to prepare copper-1,4-benzenedicarboxylate metal-organic framework for methylene blue removal, *Separation Science and Technology*, vol. 55, no. 3, pp. 444-455, 2020.
- [12] K. Huang, Y. Xu, L. Wang, and D. Wu, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks, *RSC Advances*, vol. 5, pp. 32795-32803, 2015.
- [13] C.G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R.A. Gerhardt and R. Tannenbaum, Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, no 16, pp. 2338-2343, 2009.
- [14] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang and X. Deng, Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties, *Procedia Engineering* 27, pp. 632-637, 2012.

- [15] E.D. Dikio, and A. Farah, Synthesis, Characterization and Comparative Study of Copper and Zinc Metal Organic Frameworks, *Chem Sci Trans*, vol. 2, no. 4, pp. 1386-1394, 2013.
- [16] X. Zhao, Sh. Liu, Zh. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, F. Wu and J.P. Giesy, Synthesis of magnetic metalorganic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water, *Scientific Reports*, vol. 5, pp. 11849-11859, 2015.
- [17] X. Wang, Q. Wang, Q. Wang, F. Gao, F. Gao, Y. Yang, and H. Guo, Highly dispersible and stable copper terephthalate MOF-graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11573-11580, 2014.
- [18] C.A. Lucchesi and W.T. Lewis, Latent heat of sublimation of terephthalic acid from differential thermal analysis data, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 13, no. 3, pp. 389-391, 1968.
- [19] H. Wang, H. Jiang, Sh. Wang, W. Shi, J. He, H. Liu and Y. Huang, Fe₃O₄-MWCNT magnetic nanocomposites as efficient peroxidase mimic catalysts in a Fentonlike reaction for water purification without pH limitation, *RSC Advances*, vol. 4, pp. 45809, 2014.
- [20] Y. Li, H. Liu, W. Li, F. Zhao and W. Ruan, A nanoscale Fe(II) metal-organic framework with bipyridinedicarboxylate ligand as high performance heterogeneous Fenton catalyst, *RSC Advances*, vol. 6, pp. 6756-6760, 2016.
- [21] Ch. Zhang, H.Li, Ch. Li, and Zh. Li, Fe-Loaded MOF-545(Fe): Peroxidase-Like Activity for Dye Degradation Dyes and High Adsorption for the Removal of Dyes from Wastewater, *Molecules*, vol. 25, no.1, pp. 168, 2019.
- [22] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, X. Francesc, L. Xamena, H. Garcia, Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF), *Chem. Eur. J*, vol.13, pp. 5106-5112, 2007.
- [23] [A. Haryanto, L. Mukaromah, Y. Permana, and A. Patah, Photocatalytic activity of cubdc and uio-66 mofs for methyl orange degradation, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 56, no. 4, 2021, pp. 791-795].
- [24] N.M. Mahmoodi, J. Abdi, Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41, *Microchemical Journal*, vol. 144, pp. 436-442, 2019.
- [25] N.M. Mahmoodi, J. Abdi, M. Oveisi, M. Alinia Asli, M. Vossoughi, Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling, *Materials Research Bulletin*, vol. 100, pp. 357-366, 2018.
- [26] J.Y. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp.1450-1459, 2009.
- [27] H.K. Singh, M. Saquib, M.M. Haque, M. Muneer, Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions, *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, 374-380, 2007.
- [28] R. Jain, M. Shrivastava, Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, pp. 216-220, 2008.
- [29] H. Zhao, Y. Chen, Q. Peng, Q. Wang, G. Zhao, Catalytic activity of MOF(2Fe/Co)/carbon aerogel for improving H₂O₂ and OH generation in solar photo-electro-Fenton process, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 203, pp. 127-137, 2017.
- [30] Standard method for examination of water and wastewater, 22nd edn. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), *Water Environment Federation (WEF)*, New York, APHA, 2012.
- [31] F. Martinez, P. Leo, G. Orcajo, M. D'iaz-Garc'ia, M. Sanchez-Sanchez, and G. Calleja, Sustainable Fe-BTC catalyst for efficient removal of methylene blue by advanced fenton oxidation, *Catalysis Today*, vol. 313, pp. 6-11, 2018.
- [32] M.I. Sari, T.E. Agustina, E. Melwita, T. Aprianti, Color and COD degradation in photocatalytic process of procion red by using TiO₂ catalyst under solar irradiation, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1903, no.1, pp. 040017, 2017.
- [33] J.A. Melero, G. Calleja, F. Mart'inez, R. Molina, M.I. Pariente, Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, vol. 131, no. 1-3, pp. 245-256, 2007.
- [34] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, Effect of the initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposite as heterogeneous photo Fenton catalyst, *Water Res.*, vol. 40, pp. 641-646, 2006.
- [35] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz, F. Garcia-Ochoa, Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalyst: causes and effects, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 61, pp. 323-333, 2005.
- [36] H. Lv, H. Zhao, T. Cao, L. Qian, Y. Wang and G. Zhao, Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metalorganic framework, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 400, pp. 81-89, 2015.

Ngày nhận bài: 10/12/2020
Ngày chấp nhận đăng: 16/08/2021