

DOI:10.22144/ctujos.2025.055

KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH FENTON DỊ THỂ SỬ DỤNG HẠT NANO SẮT HÓA TRỊ 0 TRÊN NỀN GRAPHENE OXIDE DẠNG KHỬ (rGO/nZVI) ĐỂ XỬ LÝ ĐỘ MÀU TRONG NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Lăng Hiệp Phong, Hồ Thúy An, Huỳnh Hồng Sa, Phan Thị Thanh Tuyền, Nguyễn Xuân Lộc và Đỗ Thị Mỹ Phượng*

Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): dtmphuong@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 31/12/2024

Sửa bài (Revised): 26/01/2025

Duyệt đăng (Accepted): 11/03/2025

Title: Investigation of heterogeneous Fenton process using zero-valent iron particles on reduced graphene oxide substrate (rGO/nZVI) to treat color in textile wastewater

Author(s): Lang Hiep Phong, Ho Thuy An, Huynh Hong Sa, Phan Thi Thanh Tuyen, Nguyen Xuan Loc and Do Thi My Phuong*

Affiliation(s): College of Environment and Natural Resources, Can Tho University, Viet Nam

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp Taguchi để xác định mức độ ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất xử lý độ màu của nước thải dệt nhuộm. Vật liệu nano sắt hóa trị 0 (nZVI) và tổ hợp nZVI trên graphene oxide dạng khử (rGO/nZVI) được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng Fenton dị thể. Việc phân tích ANOVA cho thấy pH là yếu tố quan trọng nhất, đóng góp 55,9% đối với nZVI và 92,4% đối với rGO/nZVI. Các yếu tố khác như liều lượng vật liệu và H₂O₂ cũng có ảnh hưởng nhưng ít hơn. Với liều lượng vật liệu 1000 mg/L, H₂O₂ 1000 mg/L, pH 3 và thời gian phản ứng 90 phút, khi sử dụng nZVI thu được hiệu quả loại bỏ độ màu 84,2% trong lần đầu tiên và giảm còn 56,4% sau sáu chu kỳ tái sử dụng. Với rGO/nZVI, hiệu suất đạt đến 96,2% trong lần đầu, nhưng giảm chỉ còn 42,1% sau sáu lần tái sử dụng. Kết quả cho thấy tổ hợp rGO/nZVI cải thiện hiệu suất xử lý độ màu so với nZVI đơn lẻ, mặc dù khả năng tái sử dụng của vật liệu tổ hợp vẫn cần cải thiện.

Từ khóa: Graphene oxide dạng khử, nước thải dệt nhuộm, Taguchi, xúc tác Fenton, xử lý màu

ABSTRACT

This study employed the Taguchi method to determine the influence of various factors on the color removal efficiency of textile wastewater. Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) and a composite of nZVI on reduced graphene oxide (rGO/nZVI) were used as catalysts in the heterogeneous Fenton reaction. ANOVA analysis revealed that pH was the most significant factor, contributing 55,9% for nZVI and 92,4% for rGO/nZVI. Other factors, such as catalyst dosage and H₂O₂ concentration, also had an impact but to a lesser extent. Using a catalyst dosage of 1000 mg/L, H₂O₂ concentration of 1000 mg/L, pH 3, and a reaction time of 90 minutes, nZVI achieved a color removal efficiency of 84,2% in the first cycle, which dropped to 56,4% after six reuse cycles. Meanwhile, rGO/nZVI achieved an initial efficiency of 96,2% but declined to only 42,1% after six reuse cycles. The results demonstrate that the rGO/nZVI composite enhances color removal efficiency compared to standalone nZVI, although the reusability of the composite material still requires improvement.

Keywords: Color treatment, Fenton catalyst, reduced graphene oxide, Taguchi, textile wastewater

1. GIỚI THIỆU

Dệt nhuộm là ngành sản xuất gây ô nhiễm nước lớn thứ hai trên toàn cầu khi chiếm đến khoảng 17% - 20% tổng lượng nước thải công nghiệp (Kant, 2011). Nước thải dệt nhuộm có nguy cơ trở thành nguồn gây ô nhiễm nghiêm trọng khi có chứa thuốc nhuộm, chất tẩy rửa, phenol, kim loại nặng và muối, làm tăng các thông số như pH, nhu cầu oxy sinh hóa và nhu cầu oxy hóa học (Chaurasia et al., 2024). Những chất này nếu không được xử lý triệt để thì không chỉ gây hại đến môi trường mà còn ảnh hưởng đáng kể đến đời sống thủy sinh (Wei et al., 2020) và con người khi nhiều thuốc nhuộm, đặc biệt là thuốc nhuộm gốc azo độc hại và có thể dẫn đến ung thư (Chaurasia et al., 2024).

Trong tình hình thực tiễn đó, quy trình Fenton dị thể đã là một phương pháp đầy hứa hẹn để xử lý nước thải dệt nhuộm. So với Fenton đồng thể, quy trình Fenton dị thể có tính đa dạng về chất xúc tác, hạn chế chất độc hình thành từ phản ứng (Duarte et al., 2012) và giúp giảm khối lượng bùn thải phát sinh từ kết tủa sắt (Bai et al., 2017). Việc nghiên cứu được thực hiện để tìm kiếm thêm các xúc tác dị thể cho phản ứng Fenton là một vấn đề được mở rộng nghiên cứu trong những năm gần đây.

Hạt nano sắt hóa trị 0 (nZVI) nhận được sự quan tâm lớn nhờ những ưu điểm như diện tích bề mặt riêng lớn, động học và khả năng phản ứng cao (Xiong et al., 2015). Sắt hóa trị 0 được coi là một chất xúc tác hiệu quả đã được sử dụng rộng rãi trong việc loại bỏ kim loại nặng (Yao et al., 2016), thuốc nhuộm (Naderpour et al., 2013), kháng sinh (Rashtbari et al., 2020) và các chất ô nhiễm khác. Tuy nhiên, sự rửa trôi sắt không được kiểm soát và sự kết tụ các hạt là hai nguyên nhân làm hạn chế khả năng tái sử dụng của vật liệu (Morshed et al., 2019). Sự kết tụ của các hạt nZVI có thể xảy ra nhanh chóng do sự thay đổi điện tích bề mặt, dẫn đến sự mất ổn định của các hạt keo, làm giảm diện tích bề mặt trong các chất keo tụ, do đó làm giảm hiệu suất xúc tác của nZVI (Xiong et al., 2015).

Sự kết tụ của các hạt nZVI có thể được hạn chế bằng cách cố định chúng trên vật liệu graphene oxit dạng khử (rGO). Masud et al. (2021) đã chứng minh vật liệu rGO được bổ trợ thêm hạt nZVI (rGO/nZVI) mang đến hiệu quả loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ cao hơn nZVI đơn. Vì vậy, nghiên cứu này được tiến hành với mục đích tiếp tục làm sáng tỏ khả năng ứng dụng vật liệu nZVI và rGO/nZVI nhằm xử lý độ màu trong nước thải dệt nhuộm sau quá trình xử lý sinh học của nhà máy x. Các thí nghiệm được bố trí

theo phương pháp Taguchi để xác định các thông số vận hành thích hợp của phản ứng Fenton dị thể, đồng thời cũng làm rõ mức độ ảnh hưởng của các thông số đến hiệu suất xử lý độ màu trong nước thải.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Chuẩn bị hóa chất và vật liệu

Graphene oxit (GO) cần được tổng hợp trước khi được đưa vào quá trình khử cùng với muối sắt (II) để tạo thành tổ hợp rGO/nZVI. GO được tạo bằng phương pháp Hummer cải tiến được nêu trong nghiên cứu của (Ha, 2014). Đầu tiên, 115 mL H₂SO₄ 98% được làm sạch ở nhiệt độ khoảng 0 - 5°C trong 15 phút, sử dụng nhiệt kế TKTECH S-H03 để kiểm soát nhiệt độ trong quá trình tạo vật liệu. Sau đó 5g bột graphite và 2,5 g NaNO₃ được cho vào và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ khoảng 0 - 5°C trong 30 phút. Tiếp theo, 15g KMnO₄ được thêm từ từ vào hỗn hợp và duy trì nhiệt độ không quá 5°C khuấy tiếp tục trong 1 giờ để hỗn hợp chuyển dần từ màu đen sang màu xanh lá. Ngưng làm lạnh và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng lên 35°C trong 2 giờ. Kế tiếp, 230 mL nước cất được nhỏ giọt và giữ nhiệt độ không quá 80°C trong 15 phút. Khi hỗn hợp phản ứng chuyển dần sang màu nâu đất tiến hành gia nhiệt lên 95°C trong 15 phút. Cuối cùng 700mL nước cất và 50mL dung dịch H₂O₂ (30%) được thêm vào, lúc này hỗn hợp phản ứng chuyển sang màu vàng nâu. Hỗn hợp được khuấy trong 15 phút đến khi hỗn hợp hạ về nhiệt độ môi trường, lọc ly tâm với tốc độ quay 5.500 vòng/phút, trong 5 phút để thu lấy chất rắn màu vàng nâu. Chất rắn đó được đem rửa nhiều lần bằng nước cất, sử dụng máy đo PH 1100 Horiba để kiểm tra pH nước rửa vật liệu khoảng 6 - 7. Khi đó, thu được GO là chất rắn dạng keo có màu nâu đen.

Quy trình tổng hợp vật liệu rGO/nZVI dựa theo phương pháp của Wang et al. (2014) bằng cách tách lớp 0,5 g graphene oxide (GO) vào 250 mL nước khử ion chứa trong bình cầu ba cổ bằng máy đánh siêu âm trong thời gian 2 giờ. Khí N₂ được sục vào bình trong vòng 30 phút để loại bỏ oxy hòa tan. Tiếp theo, 50 mL dung dịch chứa 4,5 g FeSO₄.7H₂O được cho từ từ vào và khuấy liên tục. Sau đó, dung dịch chứa 6,0 g NaBH₄ được thêm vào khuấy ở 80°C trong 4 giờ, khí N₂ sục liên tục. Sản phẩm rắn được lọc và rửa nhiều lần bằng nước khử ion (deionized water - DI) và ethanol, sấy chân không ở nhiệt độ 60°C thu được chất rắn màu đen được bảo quản trong bình kín được bơm khí N₂.

Quy trình tổng hợp nZVI đơn được thực hiện theo phương pháp nêu trong nghiên cứu của Zhu et al. (2009). Đầu tiên, 8,3406 g FeSO₄.7H₂O được hòa

tan trong 24 mL ethanol và thêm 6 mL DI. Giữ dung dịch sunfat sắt trên máy khuấy từ ở nhiệt độ 30°C. Buret được dùng để nhỏ giọt 90 mL dung dịch chứa 3,7830 g NaBH₄ và duy trì khuấy liên tục. Khi các hạt màu đen bắt đầu hình thành, tiến hành lọc chúng qua giấy lọc Whatman số 3 (có kích thước lỗ lọc 6 μm) và rửa hai lần bằng ethanol. Cuối cùng, phần bị giữ lại được sấy khô trên giấy lọc ở nhiệt độ 50°C trong 6 tiếng ở điều kiện chân không. Các hạt màu nâu đen thu được chính là nZVI.

2.2. Thí nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, phương pháp Taguchi được sử dụng để thiết kế thí nghiệm nhằm điều chỉnh các thông số đạt mức độ tốt nhất nhằm đảm bảo mang lại hiệu quả cao trong các thí nghiệm nghiên cứu. Phương pháp Taguchi có thể giảm thiểu tổng số thí nghiệm trong khi vẫn đảm bảo độ chính xác (Asghar et al., 2014). Các yếu tố phản ứng được quan tâm đến bao gồm: pH, thời gian phản ứng, liều lượng vật liệu xúc tác và liều lượng H₂O₂. Những yếu tố trên được nghiên cứu với từng mức độ khác nhau được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Các mức của từng yếu tố

Yếu tố	4 mức độ			
pH	3,0	3,5	4,0	4,5
Thời gian phản ứng (phút)	30	60	90	120
Liều lượng vật liệu (mg/L)	250	500	750	1000
Liều lượng H ₂ O ₂ (mg/L)	250	500	750	1000

Tại Bảng 2 trình bày cụ thể cách bố trí các yếu tố được sử dụng trong nghiên cứu này.

Thí nghiệm được thực hiện bằng cách chứa nước thải dệt nhuộm sau quá trình xử lý sinh học trong các cốc thủy tinh dung tích 500 mL và được khuấy trộn với tốc độ 120 vòng/phút trên thiết bị Jartester. Thí nghiệm được lặp lại ba lần để đảm bảo độ chính xác của kết quả. Nước thải sau phản ứng được phân tích độ màu bằng máy quang đo độ màu Hanna Instruments HI97727 (xuất xứ: Romania). Để tính toán phần trăm loại bỏ độ màu, công thức (1) đã được sử dụng:

$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \tag{1}$$

Trong đó: H là hiệu suất xử lý độ màu (%), C₀ là độ màu nước thải ban đầu (PCU), C_e độ màu nước thải sau phản ứng (PCU).

Bảng 2. Bố trí thí nghiệm kiểu Taguchi

N	pH	Thời gian phản ứng (phút)	Liều lượng vật liệu (mg/L)	Liều lượng H ₂ O ₂ (mg/L)
1	3	30	250	250
2	3	60	500	500
3	3	90	750	750
4	3	120	1000	1000
5	3,5	30	500	750
6	3,5	60	250	1000
7	3,5	90	1000	250
8	3,5	120	750	500
9	4	30	750	1000
10	4	60	1000	750
11	4	90	250	500
12	4	120	500	250
13	4,5	30	1000	500
14	4,5	60	750	250
15	4,5	90	500	1000
16	4,5	120	250	750

Trong phương pháp Taguchi, một yếu tố tác động lên kết quả theo hai hướng: tác động làm kết quả tiến gần đến mục tiêu là tín hiệu có ích (Signal) và tác động làm kết quả rời xa mục tiêu là "nhiều" (Noise). Tỷ số "tín trên nhiễu" S/N đại diện cho chỉ tiêu hiệu quả, được dùng để đánh giá và lựa chọn tham số. Bộ tham số là tốt khi cho S/N lớn, bộ tham số tối ưu cho S/N lớn nhất (Taguchi, 1987). Dựa trên các yêu cầu của phản hồi, Taguchi đã chia tỷ lệ S/N thành ba loại, cụ thể là trung bình càng tốt, càng cao càng tốt và càng thấp càng tốt. Trong nghiên cứu này, hiệu suất loại bỏ độ màu càng cao càng tốt, do đó công thức dưới đây (2) đã được sử dụng để tính tỷ lệ S/N:

$$S/N = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \tag{2}$$

Trong đó: n là số lặp lại thí nghiệm, y_i là giá trị hàm mục tiêu đối với một thí nghiệm.

Qua các thí nghiệm trên sẽ lựa chọn được các mức thích hợp để tiếp tục đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu nZVI và tổ hợp rGO/nZVI. Cụ thể, sau quá trình phản ứng lần đầu hỗn hợp nước thải và vật liệu được lọc bằng giấy lọc với kích thước lỗ là 6 μm để giữ lại phần rắn. Sau đó phần vật liệu này được sử dụng lại cho chu trình tiếp theo. Thực hiện kéo dài 6 chu kỳ và cũng lặp lại 3 lần để đảm bảo độ tin cậy của kết quả.

2.3. Tính chất nước thải

Nước thải dệt nhuộm tại nhà máy X sau công đoạn xử lý bằng biện pháp sinh học (thu ở bể lắng thứ cấp) vẫn còn độ màu cao.



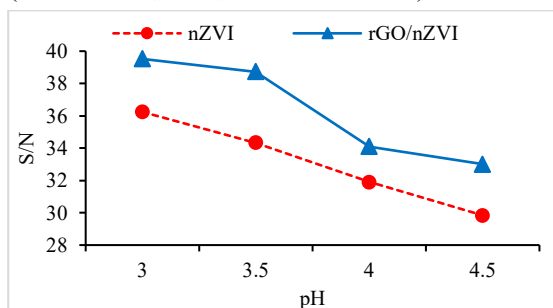
Hình 1. Nước thải dệt nhuộm thu tại bể lắng thứ cấp

Độ màu trung bình là $436,3 \pm 14,3$ PCU ($n = 9$), vượt 6 lần giới hạn của quy chuẩn, chứng tỏ nước thải vẫn sẽ gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường nước khi xả thải trực tiếp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. S/N của yếu tố pH

Kết quả ở biểu đồ Hình 2 thể hiện tỷ lệ S/N trung bình của yếu tố pH đối với hiệu suất xử lý độ màu, có thể thấy khi mức pH tăng, hiệu quả của hai vật liệu đều giảm. Điều này cho thấy rằng môi trường axit hơn là điều kiện thích hợp cho quá trình xúc tác của nZVI và rGO/nZVI. Môi trường trở nên kiềm hơn sẽ làm giảm mức độ hoạt động của cả hai chất tham gia trong quá trình phản ứng Fenton, đó là làm mất ổn định của hydro peroxit và hình thành kết tủa FeOOH trên bề mặt vật liệu sắt (Morshed et al., 2020). Sự ăn mòn của Fe⁰ của nZVI cũng bị hạn chế bởi lượng ion H⁺ trong nước không đủ, dẫn đến tác nhân oxy hóa •OH giảm đi do thiếu hụt Fe²⁺ từ nZVI (Haneef et al., 2020; Plaza et al., 2021).

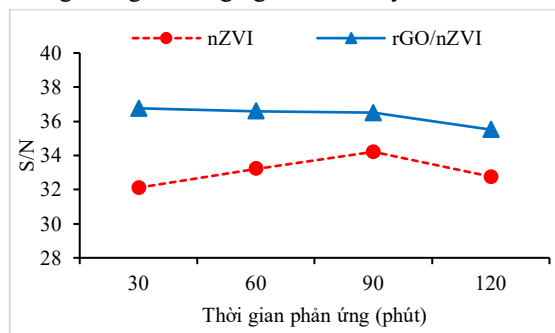


Hình 2. Tỷ lệ S/N trung bình của yếu tố pH đối với hiệu suất xử lý độ màu

Ở môi trường axit nhất (pH 3), cả hai vật liệu đều thể hiện hiệu quả xử lý độ màu tốt nhất. Kết quả nghiên cứu phù hợp với thí nghiệm sử dụng Fenton dị thể phân hủy hợp chất atrazine của Plaza et al. (2021) và phân hủy Methylene Blue cũng xảy ra tốt nhất ở pH 3 trong nghiên cứu của Yang et al. (2015). Ngoài ra, có thể thấy có sự khác biệt trong hiệu suất xử lý độ màu giữa nZVI và rGO/nZVI dưới các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Đối với nZVI có sự suy giảm hiệu suất tương đối đều khi pH ban đầu tăng lên, còn với tổ hợp rGO/nZVI có độ chênh lệch ít hơn giữa mức pH 3 và pH 3,5 cũng phần nào thể hiện khoảng pH hiệu quả cũng được mở rộng khi có sự góp mặt của rGO. Tuy nhiên khi mức pH từ 3,5 tăng lên 4, hiệu quả loại bỏ độ màu khi sử dụng vật liệu tổ hợp giảm đi rõ rệt. Qua kết quả thể hiện ở trên, pH 3 thích hợp cho thí nghiệm tái sử dụng vật liệu.

3.2. S/N của yếu tố thời gian phản ứng

Tỷ lệ S/N từ kết quả thí nghiệm sử dụng nZVI tăng dần khi thời gian phản ứng kéo dài từ 30 phút đến 90 phút và sau đó giảm lại ở 120 phút (Hình 3). Trong khi đó, vật liệu rGO/nZVI cho thấy tỷ lệ S/N ổn định hơn qua và cũng có xu hướng giảm nhẹ khi tăng từ 90 lên 120 phút (Hình 3). Đề lý giải hiện tượng độ màu tăng trở lại là do các chất trung gian có màu được hình thành bởi sự phân hủy không hoàn toàn của các hợp chất hữu cơ theo thời gian. Mijangos et al. (2006) đã xác định hợp chất quinhydrone và phức sắt có màu sẫm khi sử dụng Fenton phân hủy phenol, qua đó giải thích hiện tượng tương tự trong nghiên cứu này.

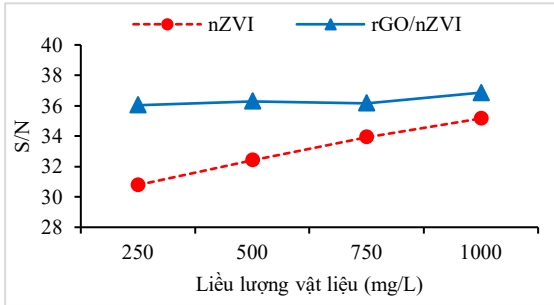


Hình 3. Tỷ lệ S/N trung bình của yếu tố thời gian phản ứng đối với hiệu suất xử lý độ màu

Phản ứng xảy ra nhanh có thể là do khả năng sinh ra lượng lớn gốc hydroxyl (•OH) trong giai đoạn đầu phản ứng với H₂O₂ (Yang et al., 2015). Qua kết quả trên, thời gian phản ứng được chọn là 90 phút cho thí nghiệm tái sử dụng vật liệu.

3.3. S/N của yếu tố liều lượng vật liệu xúc tác

Một yếu tố quan trọng khác là liều lượng vật liệu xúc tác. Lượng chất xúc tác cao hơn có lợi cho hiệu quả của quá trình Fenton, đặc biệt khi sử dụng chất xúc tác dị thể gốc sắt, nhưng vượt quá một mức nhất định, nó cũng có thể tác động tiêu cực khi tự tiêu thụ các gốc •OH (Chen et al., 2015; Divya & Renuka, 2015).



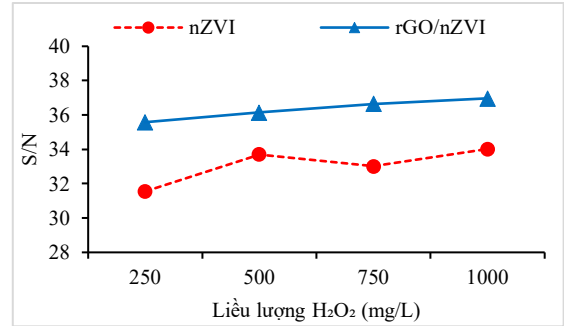
Hình 4. Tỷ lệ S/N trung bình của yếu tố liều lượng vật liệu đối với hiệu suất xử lý độ màu

Kết quả từ Hình 4 cho thấy khi liều lượng nZVI tăng từ 250 mg/L đến 1.000 mg/L, tỷ lệ S/N của nZVI tăng dần đều, chứng tỏ rằng hiệu suất xử lý độ màu càng tăng khi tăng lượng vật liệu xúc tác. Tỷ lệ S/N trung bình của thí nghiệm sử dụng tổ hợp rGO/nZVI cũng tăng khi liều lượng tăng, nhưng mức tăng này ít hơn so với vật liệu nZVI do độ biến thiên giữa các giá trị S/N khá nhỏ. Điều này đã chứng tỏ rGO/nZVI có thể đạt hiệu suất xử lý cao mà không cần tăng liều lượng quá nhiều giúp tối ưu hóa chi phí vật liệu. Liều lượng xúc tác được chọn là 1.000 mg/L cho thí nghiệm tái sử dụng là mức phù hợp với cả hai loại vật liệu.

3.4. S/N của yếu tố liều lượng H₂O₂

Với yếu tố liều lượng H₂O₂, thông qua tỷ số S/N trung bình ở Hình 5 có thể thấy hiệu quả loại bỏ độ màu trong thí nghiệm sử dụng nZVI tăng khi lượng H₂O₂ từ 250 mg/L lên 500 mg/L, nhưng giảm khi tiếp tục tăng H₂O₂ lên 750 mg/L, sau đó tiếp tục tăng nhẹ ở mức 1000 mg/L. Điều này cho thấy khi sử dụng nZVI sẽ có xu hướng mất hiệu quả khi tăng liều lượng H₂O₂ lên đến một ngưỡng nhất định. Lượng H₂O₂ dư thừa cũng có thể tiêu hao các ion Fe²⁺, làm giảm lượng chất xúc tác khả dụng để tạo gốc •OH (Dao & Do, 2011). Liều lượng H₂O₂ quá cao có thể gây oxy hóa quá mức bề mặt của chất xúc tác, dẫn đến giảm hiệu quả xúc tác hoặc gây tổn hại cho chất xúc tác trong dài hạn (Zhou et al., 2022). Trong khi đó, tỷ lệ S/N của rGO/nZVI lại tăng đều

đơn, hiệu quả càng tốt khi nâng liều lượng H₂O₂, do đó liều lượng H₂O₂ được chọn là 1.000 mg/L cho thí nghiệm tái sử dụng.



Hình 5. Tỷ lệ S/N trung bình của yếu tố liều lượng H₂O₂ đối với hiệu suất xử lý độ màu

3.5. Tỷ lệ đóng góp của các yếu tố

Dựa trên kết quả phân tích ANOVA trong Bảng 3, hiệu suất xử lý độ màu của hai loại vật liệu nZVI và rGO/nZVI bị ảnh hưởng bởi các thông số được lựa chọn trong thí nghiệm. Đối với vật liệu nZVI, yếu tố pH có ảnh hưởng mạnh nhất đến hiệu suất xử lý, với tỷ lệ đóng góp chiếm 55,9% và giá trị p = 0,031, cho thấy ý nghĩa thống kê cao. Điều này cho thấy môi trường pH nước thải là thông số quan trọng để tối ưu hóa khả năng xử lý độ màu khi sử dụng vật liệu nZVI. Liều lượng nZVI cũng có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất xử lý độ màu với tỷ lệ đóng góp 25,7%, nhưng giá trị p = 0,086 chưa đạt mức ý nghĩa thống kê (p > 0,05). Thời gian phản ứng và liều lượng H₂O₂ khi sử dụng nZVI có tỷ lệ đóng góp lần lượt là 5,6% và 8,6%, nhưng giá trị p đều không đạt mức ý nghĩa thống kê. Mức độ biến động hiệu suất xử lý độ màu thấp ở các mức thời gian xảy ra phản ứng khác cũng đã được nhắc đến trong các công bố trước đây. Tekbaş et al. (2008) cho rằng hiệu suất xử lý màu sắc dựa vào Fenton dị thể không bị ảnh hưởng đáng kể bởi thời gian phản ứng, với hơn 90% màu được loại bỏ chỉ trong 60 phút sử dụng chất xúc tác zeolite trao đổi Fe.

Đối với vật liệu tổ hợp rGO/nZVI, hiệu quả xử lý độ màu phụ thuộc vào pH nước thải, với tỷ lệ đóng góp của yếu tố này lên đến 92,4% và giá trị p = 0,001, cho thấy mức độ ảnh hưởng rất cao và có ý nghĩa thống kê. Các yếu tố khác, bao gồm thời gian, liều lượng vật liệu và liều lượng H₂O₂, đều có tỷ lệ đóng góp rất thấp, lần lượt là 2,7%, 1,2%, 3,2% và đều không đạt ý nghĩa thống kê. Điều này khẳng định rằng khi sử dụng rGO/nZVI, chỉ cần tối ưu hóa pH là có thể đạt được hiệu suất xử lý cao.

Bảng 3. Giá trị tham số trong mô hình đẳng nhiệt

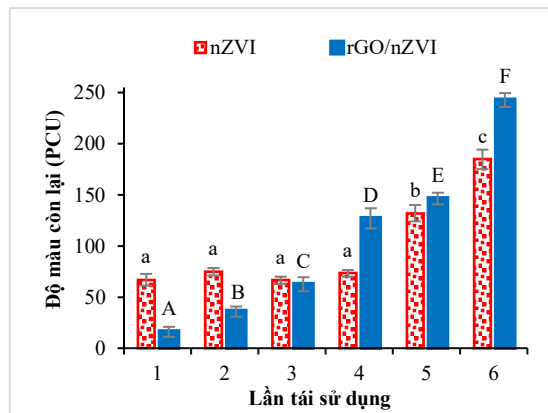
Yếu tố	Số bậc tự do	Tổng bình phương	Giá trị F	Giá trị P	Tỷ lệ đóng góp (%)
<i>Vật liệu nZVI</i>					
pH	3	93,802	13,29	0,031	55,9
Thời gian	3	9,337	1,32	0,412	5,6
Liều lượng vật liệu	3	43,159	6,12	0,086	25,7
Liều lượng H ₂ O ₂	3	14,476	2,05	0,285	8,6
Lỗi dư	3	7,056			4,2
Tổng	15	167,831			100,0
<i>Vật liệu rGO/nZVI</i>					
pH	3	127,73	170,03	0,001	92,4
Thời gian	3	3,772	5,02	0,109	2,7
Liều lượng vật liệu	3	1,591	2,12	0,277	1,2
Liều lượng H ₂ O ₂	3	4,411	5,87	0,09	3,2
Lỗi dư	3	0,751			0,5
Tổng	15	138,255			100,0

3.6. Tái sử dụng vật liệu

Các điều kiện thích hợp thu được từ kết quả thí nghiệm Taguchi và được bố trí cho thí nghiệm tái sử dụng vật liệu, bao gồm pH 3, liều lượng vật liệu và liều lượng H₂O₂ là 1.000 mg/L với thời gian phản ứng 90 phút. Kết quả được thể hiện ở Hình 6 cho thấy độ màu nước thải sau các lần tái sử dụng vật liệu tổ hợp rGO/nZVI đều có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5%. Cụ thể, độ màu của nước thải sau phản ứng tăng lần lượt là 16,0; 35,8; 62,6; 127,0; 146,3 và 242,7 PCU. Hiệu suất xử lý giảm từ 96,2% xuống còn 42,1% ở lần tái sử dụng thứ 6, chênh lệch rất cao là 54,1%. Hiệu quả khử màu xấp xỉ 97% đối với methyl orange sau năm chu kỳ tái sử dụng, vượt trội hơn nhiều so với hiệu suất ở lần thứ 5 rGO/nZVI là 65,1%, kết quả này thu được sau khi so sánh với nghiên cứu của Bellarmin et al. (2022) về việc sử dụng vật liệu xúc tác FeWO₄. Sự khác biệt có thể được giải thích bởi bản chất cấu trúc và tính chất hóa học của FeWO₄, vốn có khả năng kháng oxy hóa cao hơn và ít bị ảnh hưởng bởi quá trình mài mòn hoặc hòa tan sắt khi tái sử dụng. Hơn nữa, hàm lượng tạp chất của nước thải dệt nhuộm cao hơn dung dịch màu nhân tạo góp phần khiến vật liệu xúc tác mất đi hoạt tính đáng kể.

Còn đối với vật liệu nZVI, với các điều kiện được bố trí tương tự vật liệu rGO/nZVI, lần đầu sử dụng đã thu được hiệu suất loại bỏ độ màu 84,2%, thấp hơn vật liệu tổ hợp. Điểm khác biệt là trong 4 lần đầu không có sự khác biệt về độ màu trong nước thải sau xử lý ở mức 5%, lần lượt là 66,9; 74,7; 66,4 và 73,3 PCU. Có thể thấy dù hoạt tính của nZVI kém hơn rGO/nZVI nhưng có khả năng duy trì hiệu quả khá ổn định. Đến lần tái sử dụng thứ 5 và thứ 6 thu về kết quả độ màu là 132,0 và 184,7 PCU thể hiện sự sụt giảm đáng kể về hiệu suất khi tỷ lệ chênh lệch

so với lần sử dụng đầu tiên là 15,4% và 27,8%. Điều này có thể do sự giảm dần hoạt tính bề mặt xúc tác đã được phân tích trong nghiên cứu của (Dos Santos et al., 2021) đã ghi nhận hoạt tính bề mặt của nZVI giảm 20% khi tái sử dụng liên tục. Hơn nữa, quá trình thu hồi xúc tác sau mỗi chu kỳ có thể làm mất một phần vật liệu, dẫn đến giảm lượng xúc tác thực tế trong các lần sử dụng tiếp theo.



Hình 6. Độ màu còn lại của nước thải dệt nhuộm sau các lần tái sử dụng vật liệu

4. KẾT LUẬN

Qua kết quả nghiên cứu đã cho thấy tiềm năng ứng dụng của hai vật liệu nZVI và rGO/nZVI trong xử lý độ màu của nước thải dệt nhuộm thông qua quá trình Fenton dị thể. Trong đó, rGO/nZVI có khả năng xử lý tốt hơn nZVI đơn nhờ sự ổn định của graphene oxit dạng khử, qua đó có thể loại bỏ độ màu trong nước thải với hiệu suất cao (> 96%). Về các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý độ màu, pH được xác định là yếu tố quyết định đối với cả hai vật liệu. Ngoài ra, khi liều lượng H₂O₂ được tăng,

lượng vật liệu và thời gian phản ứng cũng có tác động tích cực đến hiệu suất xử lý.

Hiệu suất của cả hai vật liệu suy giảm dần qua các lần tái sử dụng cho thấy giới hạn về khả năng tái sử dụng. Trong điều kiện pH 3, liều lượng vật liệu và H₂O₂ đều là 1.000 mg/L với thời gian phản ứng 90 phút, rGO/nZVI vẫn duy trì hiệu quả tốt hơn khi đạt hiệu quả loại bỏ độ màu lên đến 96,2% ở lần đầu

và giảm đi 54,1% sau 6 chu kỳ tái sử dụng. Trong lần đầu sử dụng vật liệu nZVI, hiệu suất xử lý độ màu là 84,2%, thấp hơn đáng kể so với rGO/nZVI khi cùng một điều kiện phản ứng (pH, liều lượng vật liệu, liều lượng H₂O₂, thời gian phản ứng), sau 6 chu kỳ hiệu suất khử màu giảm đi 27,8%. Qua đó chứng tỏ khả năng xúc tác của hai vật liệu giảm dần khi hoạt tính không giữ được như ban đầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Asghar, A., Abdul Raman, A. A., & Daud, W. M. A. W. (2014). A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing Fenton process. *The Scientific World Journal*, (1), 869120. <https://doi.org/10.1155/2014/869120>
- Bai, Z., Yang, Q., & Wang, J. (2017). Degradation of sulfamethazine antibiotics in Fenton-like system using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as catalyst. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(6), 1743-1753. <https://doi.org/10.1002/ep.12639>
- Bellarmin, V. R., Moorthy, A., & Saravanan, M. R. (2022). Rapid Degradation of Methyl Orange by Heterogeneous Fenton Process Using Fewo4 Nanocatalyst Prepared by Wet Chemical Route. *Journal of Pharmaceutical Negative Results*, 4014-4018. <https://doi.org/10.47750/pnr.2022.13.S08.505>
- Chaurasia, M., Patel, K., Bhadouria, R., & Rao, K. (2024). Spatial variability in soil physicochemical parameters across land use classes in the peri-urban landscape. *Environment, Development and Sustainability*, 26(10), 24791-24815.
- Chen, H., Zhang, Z., Yang, Z., Yang, Q., Li, B., & Bai, Z. (2015). Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS. *Chemical Engineering Journal*, 273, 481-489. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.079>
- Divya, T., & Renuka, N. K. (2015). Modulated heterogeneous Fenton-like activity of 'M' doped nanoceria systems (M= Cu, Fe, Zr, Dy, La): Influence of reduction potential of doped cations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.018>
- Dos Santos, N. O., Teixeira, L. A., Spadotto, J. C., & Campos, L. C. (2021). A simple ZVI-Fenton pre-oxidation using steel-nails for NOM degradation in water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102230. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102230>
- Duarte, F., Maldonado-Hódar, F., & Madeira, L. M. (2012). Influence of the particle size of activated carbons on their performance as Fe supports for developing Fenton-like catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(27), 9218-9226. <https://doi.org/10.1021/ie300167r>
- Dao, D. S., & Do, N. T. H. (2011). Effect of pH, temperature and some metal ions on the removal efficiency of Reactive Blue 161 Ci dye by Fenton reaction. *Vietnam Journal of Chemistry*, 49(1) (in Vietnamese).
- Ertugay, N., & Acar, F. N. (2022). Direct Blue 71 Degradation in the Presence of ZVI and H₂O₂. Advanced Fenton Process: Determination of Optimum Conditions and Kinetics. *Polish Journal of Environmental Studies*, 31(5). <https://doi.org/10.15244/pjoes/149446>
- Ha, T. H. (2014). Synthesis of graphenes and polystyrene/graphene nanocomposites (in Vietnamese).
- Haneef, T., Ul Mustafa, M. R., Rasool, K., Ho, Y. C., & Mohamed Kutty, S. R. (2020). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in a heterogeneous Fenton like oxidation system using nanoscale zero-valent iron as a catalyst. *Water*, 12(9), 2430. <https://doi.org/10.3390/w12092430>
- Kant, R. (2011). *Textile dyeing industry an environmental hazard*. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>
- Masud, A., Guardian, M. G. E., Travis, S. C., Soria, N. G. C., Jarin, M., Aga, D. S., & Aich, N. (2021). Redox-active rGO-nZVI nanohybrid-catalyzed chain shortening of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS). *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2020.100007>
- Mijangos, F., Varona, F., & Villota, N. (2006). Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5538-5543. <https://doi.org/10.1021/es060866q>
- Morshed, M. N., Bouazizi, N., Behary, N., Guan, J., & Nierstrasz, V. (2019). Stabilization of zero valent iron (Fe⁰) on plasma/dendrimer functionalized polyester fabrics for Fenton-like removal of hazardous water pollutants. *Chemical*

- Engineering Journal*, 374, 658-673.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.162>
- Morshed, M. N., Pervez, M. N., Behary, N., Bouazizi, N., Guan, J., & Nierstrasz, V. A. (2020). Statistical modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like removal of organic pollutant using fibrous catalysts: A full factorial design. *Scientific Reports*, 10(1), 16133.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-72401-z>
- Naderpour, H., Noroozifar, M., & Khorasani-Motlagh, M. (2013). Photodegradation of methyl orange catalyzed by nanoscale zerovalent iron particles supported on natural zeolite. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10, 471-479.
<https://doi.org/10.1007/s13738-012-0181-5>
- Plaza, J., Arencibia, A., & López-Muñoz, M. J. (2021). Evaluation of nZVI for the degradation of atrazine in heterogeneous Fenton-like systems at circumneutral pH. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106641.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106641>
- Rashtbari, Y., Hazrati, S., Azari, A., Afshin, S., Fazlzadeh, M., & Vosoughi, M. (2020). A novel, eco-friendly and green synthesis of PPAC-ZnO and PPAC-nZVI nanocomposite using pomegranate peel: Cephalixin adsorption experiments, mechanisms, isotherms and kinetics. *Advanced Powder Technology*, 31(4), 1612-1623.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.02.001>
- Taguchi, G. (1987). *System of experimental design; engineering methods to optimize quality and minimize costs*.
- Tekbaş, M., Yatmaz, H. C., & Bektaş, N. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 594-602.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.03.001>
- Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J., & Chen, S. (2014). Removal of As (III) and As (V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous materials*, 268, 124-131.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.009>
- Wei, F., Shahid, M. J., Alnusairi, G. S., Afzal, M., Khan, A., El-Esawi, M. A., Abbas, Z., Wei, K., Zaheer, I. E., & Rizwan, M. (2020). Implementation of floating treatment wetlands for textile wastewater management: A review. *Sustainability*, 12(14), 5801.
<https://doi.org/10.3390/su12145801>
- Xiong, X., Sun, Y., Sun, B., Song, W., Sun, J., Gao, N., Qiao, J., & Guan, X. (2015). Enhancement of the advanced Fenton process by weak magnetic field for the degradation of 4-nitrophenol. *RSC advances*, 5(18), 13357-13365.
<https://doi.org/10.1039/C4RA16318D>
- Yang, B., Tian, Z., Zhang, L., Guo, Y., & Yan, S. (2015). Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/reduced graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering*, 5, 101-111.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.01.006>
- Yao, L., Zhuang, L., Yao, Z., Han, L., & Han, C. (2016). High-yield preparation of rod-like CaSO₄/Fe⁰ magnetic composite for effective removal of Cu²⁺ in wastewater. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13, 2185-2191.
<https://doi.org/10.1007/s13738-016-0936-5>
- Zhou, Y., Yu, M., Zhang, Q., Sun, X., & Niu, J. (2022). Regulating electron distribution of Fe/Ni-N₄P₂ single sites for efficient photo-Fenton process. *Journal of hazardous materials*, 440, 129724.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129724>
- Zhu, F., Li, L., Ren, W., Deng, X., & Liu, T. (2017). Effect of pH, temperature, humic acid and coexisting anions on reduction of Cr (VI) in the soil leachate by nZVI/Ni bimetal material. *Environmental pollution*, 227, 444-450.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.074>