

Tối ưu hóa quá trình xử lý nước thải từ quá trình sản xuất thuốc bảo vệ thực vật bằng công nghệ Fenton điện hóa với xúc tác $Fe_3O_4-Mn_3O_4$

Nguyễn Đức Đạt Đức^{1*}, Nguyễn Thị Chi Nhân², Lê Minh Thành¹, Nguyễn Tấn Phong^{1*}

¹Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh;

²Trường Đại học Văn Lang.

*Email: ducnnd@hufi.edu.vn, phongnt@hufi.edu.vn

Nhận bài: 02/11/2022; Hoàn thiện: 18/11/2022; Chấp nhận đăng: 14/12/2022; Xuất bản: 20/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.VITTEP.2022.200-208>

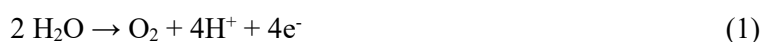
TÓM TẮT

Nước thải từ quá trình sản xuất thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) chứa nhiều hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học, độc hại với con người và môi trường sống. Các công nghệ xử lý nước thải truyền thống như là xử lý sinh học, hóa lý không thể đáp ứng được tiêu chuẩn xả thải hiện hành. Trong nghiên cứu này, quá trình Fenton điện hóa với xúc tác $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ được áp dụng để xử lý nước thải thuốc BVTV. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm bậc 2 được sử dụng để khảo sát 3 thông số đặc trưng của quá trình là: pH, hàm lượng $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ và hiệu điện thế. Nước thải giả định được tổng hợp từ thuốc Confidor 200SL với nước cất để có hàm lượng Imidacloprid (IMI) 25.3 ± 2.1 mg/L. 97.2% IMI bị loại bỏ ứng với nồng độ IMI 0.71 ± 0.2 mg/L được xác định ở điều kiện: hiệu điện thế 19.5 V, hàm lượng chất xúc tác 0.41 g/L, pH = 4.3 và tỉ lệ $Fe_3O_4:Mn_3O_4$ là 1:1, thời gian xử lý 210 phút. Sự ổn định và quá trình thu hồi chất xúc tác cũng được khảo sát cho thấy tiềm năng ứng dụng của công nghệ này rất lớn.

Từ khóa: Fenton điện hóa; $Fe_3O_4-Mn_3O_4$; Imidacloprid; Thuốc bảo vệ thực vật.

1. MỞ ĐẦU

Nước thải từ quá trình sản xuất thuốc BVTV có mùi khó chịu, COD rất cao và hầu như không thể phân hủy sinh học, đây là một nguồn thải có nguy cơ gây độc cho nguồn nước, sinh vật và con người. Thành phần các chất gây ô nhiễm trong nước thải chủ yếu là các chất hữu cơ thuộc nhóm halogen, benzen cấu trúc các mạch cacbon vòng khó phân hủy sinh học [1]. Các phương pháp xử lý truyền thống như là xử lý hóa lý, xử lý sinh học chưa thể giải quyết triệt để dư lượng thuốc BVTV trong nguồn nước thải này. Trong khi đó, quá trình oxy hóa bậc cao đang được nghiên cứu trong thời gian gần đây đã thể hiện được khả năng loại bỏ tạp chất hữu cơ hòa tan, đặc biệt là chất hữu cơ khó phân hủy sinh học rất tốt với chi phí đầu tư và vận hành thấp. Quá trình này tạo ra gốc $\bullet OH$ có tính oxy hóa cực mạnh để oxy hóa các loại chất hữu cơ khó phân hủy trong nước. Tuy thời gian tồn tại của các gốc $\bullet OH$ là rất ngắn, cỡ 10^{-9} giây nhưng các gốc $\bullet OH$ có thể oxy hóa các chất hữu cơ với hằng số tốc độ phản ứng rất lớn, từ 10^6 đến 10^9 L.mol⁻¹.s⁻¹ [2]. Quá trình Fenton điện hóa được quan tâm nghiên cứu nhiều trong thời gian gần đây vì khả năng xử lý chất ô nhiễm khó phân hủy sinh học tốt, ít sử dụng hóa chất và ít tạo bùn dư. Quá trình này diễn ra như sau: tại anode, H₂O được điện phân thành O₂ (1). Sau đó, O₂ sẽ di chuyển đến cathode tạo H₂O₂ (2). Phản ứng Fenton trong hệ thống bắt đầu khi H₂O₂ kết hợp ion sắt trong dung dịch tạo ra gốc $\bullet OH$ (3) [3]. Chất hữu cơ khó phân hủy trong nước được khoáng hóa do khả năng oxy hóa mạnh của gốc $\bullet OH$. Một số vật liệu xúc tác khác đã được nghiên cứu để thay thế nguồn Fe²⁺ đã được thực hiện cho thấy hiệu quả cao và ổn định [3]. Trong đó, $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ được biết đến làm một chất xúc tác tiềm năng cho phản ứng Fenton vì khả năng xúc tác tốt, độc tính thấp, từ tính cao [4]. Hơn nữa, $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ còn giúp sự khử Fe³⁺ tạo ra Fe²⁺ với tốc độ nhanh hơn để tăng tốc độ xử lý chất ô nhiễm. Mặt khác, $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ có thể sử dụng trong một thời gian dài mà không cần chất hoàn nguyên hoặc thay thế, đồng thời có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch nhờ lực từ.





Một số nghiên cứu trước đây đã áp dụng công nghệ Fenton điện hóa với một số chất xúc tác dị thể cho thấy hiệu quả xử lý tốt. Năm 2020, N.D.D Đức và cộng sự đã sử dụng công nghệ Fenton điện hóa với xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ đã loại bỏ 98.5 IMI trong nước [4]. Ngoài ra, năm 2012, L. Xu đã sử dụng công nghệ Fenton điện hóa với xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ loại bỏ 79.2% 4-chlorophenol [5], năm 2013, N. Kishimoto sử dụng bùn giàu sắt đã loại bỏ 70% 1,4-dioxane trong 120 phút [6], năm 2014, Z. He cũng sử dụng xúc tác Fe_3O_4 loại bỏ được 89.7% reactive blue 19 trong 180 phút [7]. Các nghiên cứu này chưa khảo sát đầy đủ quá trình xử lý nước thải thuốc BVTV bằng công nghệ Fenton điện hóa. Hơn nữa, công nghệ Fenton điện hóa sử dụng chất xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ cũng chưa được đề cập nhiều trong các công bố khoa học trước đây. Do đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm làm rõ quá trình tối ưu hóa các thông số vận hành công nghệ Fenton điện hóa với xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ để xử lý nước thải thuốc BVTV.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và phương pháp phân tích

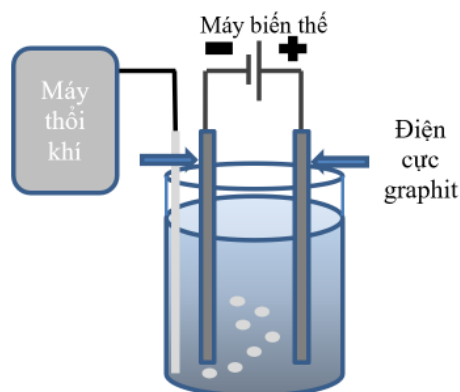
Chất xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa [8]. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ phản ứng với $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, và KOH ở nhiệt độ 70°C trong 2 h, thu được Fe_3O_4 . Fe_3O_4 vừa tổng hợp tiếp tục cho phản ứng với $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong môi trường pH 12.0, khuấy và sục khí trong 30 phút rửa sạch bằng nước cất và làm khô để tạo thành $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Tỷ lệ mol $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Mn}_3\text{O}_4$ thay đổi tương ứng là 1:3, 1:1, và 3:1.

Nước thải IMI tự tổng hợp bằng cách pha thuốc Confidor 200SL với nước cất để có thành phần như sau: Imidacloprid (IMI) 25.3 ± 2.1 mg/L. Hóa chất điều chỉnh pH (NaOH , H_2SO_4), và một số chất thông dụng khác (Na_2SO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ...), có nguồn gốc Trung Quốc.

Quan sát hình thái vật liệu bằng phương pháp chụp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEM 1400 Plus – Jeol – Mỹ), phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (S2 RANGER – Bruker – Đức), tính chất từ của vật liệu được xác định thông qua phân tích kết quả đường cong từ tính đo trên thiết bị từ kế mẫu rung (Lakeshore VSM 7404, USA). Nồng độ của IMI được phân tích bằng phương pháp HPLC (Agilent 1200, Agilent Corporation, USA), cột Agilent Eclipse XDB-C18 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$), và DAD $\lambda = 270 \text{ nm}$, pha động là hỗn hợp methanol và nước (30:70, v/v), tốc độ dòng 1.0 ml/phút.

2.2. Quá trình thí nghiệm loại bỏ IMI bằng mô hình Fenton điện hóa

Mô hình nghiên cứu gồm 1 nguồn phát điện một chiều (QJ3005XEH, QJE, Taiwan), 2 điện cực graphite 56 cm^2 , máy thổi khí (HIRISI, China), bình phản ứng thủy tinh 500 ml, được bố trí như hình 1.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm.

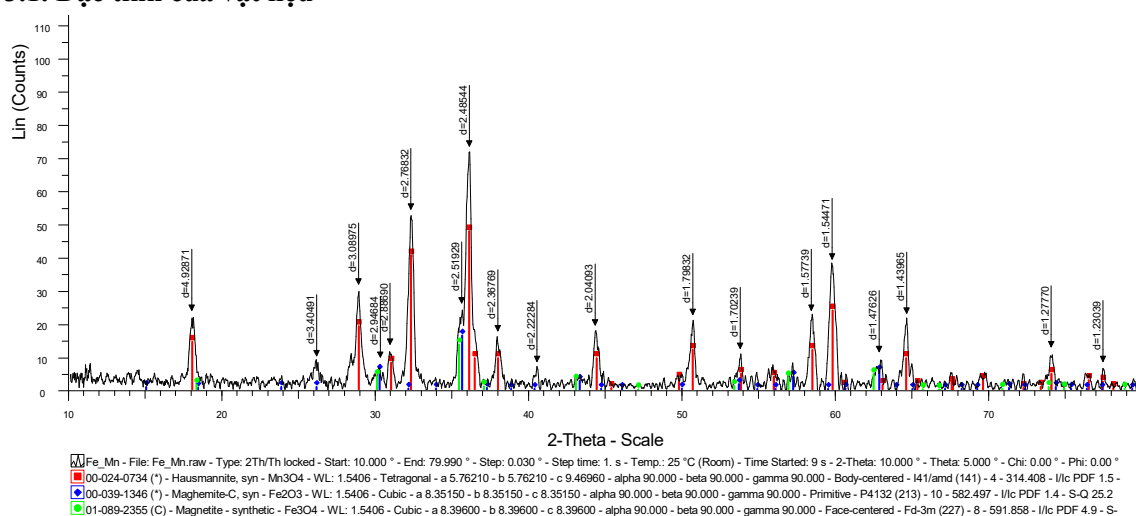
Trước và sau thí nghiệm ngâm điện cực trong dung dịch axit loãng HNO_3 1N để loại bỏ tạp chất trên điện cực. 500 ml nước thải được châm vào bình phản ứng, sau đó pH, hiệu điện thế, hàm lượng vật liệu được điều chỉnh phù hợp với kế hoạch thực nghiệm. Khoảng cách 2 điện cực = 3 cm, nồng độ Na_2SO_4 0.05M được duy trì suốt quá trình thí nghiệm [9]. Máy thổi khí được thổi liên tục với tốc độ dòng khí 0.5 l/phút để tạo nguồn oxy cho quá trình tạo H_2O_2 . Kết thúc quá trình xử lý, vật liệu xúc tác được tách khỏi dung dịch bằng 1 nam châm, phần nước được phân tích IMI để đánh giá hiệu quả xử lý.

2.3. Kế hoạch thực nghiệm và xử lý số liệu

Các thông số đặc trưng trong quá trình vận hành mô hình điện hóa được khảo sát sơ bộ là pH, hàm lượng chất xúc tác và hiệu điện thế, tỷ lệ $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$, một số thông số khác được cố định như sau: khoảng cách điện cực 3.0 cm, tốc độ cấp khí 0.5 L/phút [9], nồng độ Na_2SO_4 0.05M, thời gian xử lý 210 phút. Sau khi xác định được khoảng dừng của các thông số khảo sát, phương pháp quy hoạch thực nghiệm bậc 2 RSM (kế hoạch Box–Behnken) được áp dụng để tối ưu hóa quá trình xử lý. 12 thí nghiệm được thực hiện ở các điều kiện khác nhau và 3 thí nghiệm được thực hiện ở tâm phương án (bảng 2). Phần mềm Modde 5.0 được sử dụng để thống kê, xử lý số liệu, vẽ đồ thị tương quan, xác định các hệ số của phương trình hồi quy, tính toán điều kiện phản ứng tối ưu cho quá trình xử lý.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

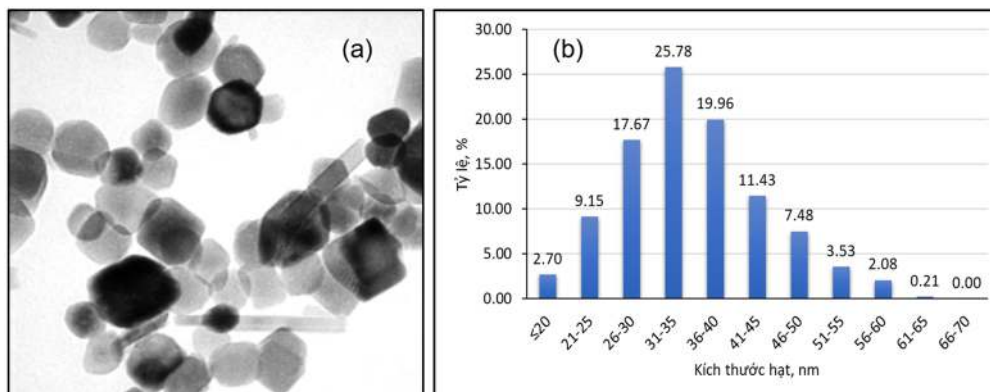
3.1. Đặc tính của vật liệu



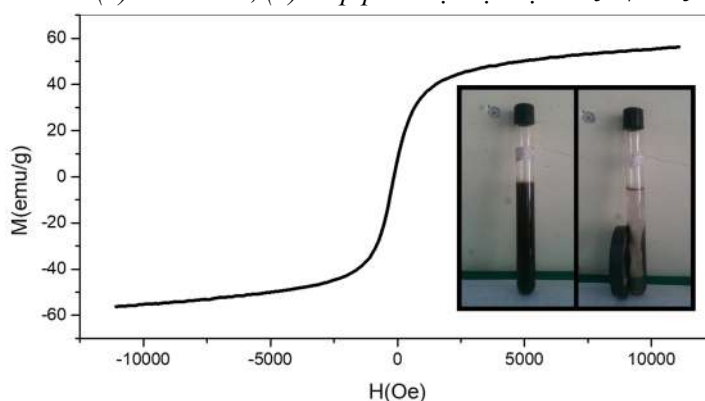
Hình 2. Kết quả đo XRD.

Vật liệu tổng hợp thu được có màu nâu đỏ, bột mịn. Từ giản đồ XRD ở hình 2 cho thấy trong hỗn hợp vật liệu có cả Fe_3O_4 và Mn_3O_4 . Các peak chuẩn của Mn_3O_4 được xác định dựa theo thẻ chuẩn JCPDS 024-0734 với các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ 28.90° ; 31.00° ; 32.32° ; 36.10° ; 37.39° ; 44.38° ; 50.74° ; 53.86° ; 58.54° ; 59.80° ; 64.69° tương ứng với các mặt (112); (200); (103); (211); (004); (220); (312); (303); (321); (224); (400). Các peak chuẩn của Fe_3O_4 được xác định dựa theo thẻ chuẩn JCPDS 01-089-2355 với các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ 30.19° ; 35.65° ; 43.1° ; 57.2° ; 63.01° tương ứng với các mặt (220); (311); (440). Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ cho thấy các đỉnh phổ của chúng phù hợp về vị trí và cường độ tương đối của 2 giản đồ Fe_3O_4 và Mn_3O_4 . Ngoài ra, kích thước hạt, hình dạng hạt được xác định bằng cách kiểm tra TEM (hình 3a). Kích thước trung bình của các hạt được đo trực tiếp tất cả các hạt riêng rẽ trong các hình TEM (481 hạt). Biểu đồ phân bố kích thước hạt (hình 3b) cho thấy hơn tất cả các hạt có kích thước thước < 65 nm, hơn 80% hạt có kích thước từ 20-50 nm. Kích thước hạt

thu được lớn hơn từ kích thước tinh thể được tính toán từ giản đồ XRD có thể là do sự kết dính các tinh thể với nhau hoặc lớp vỏ bên ngoài hạt được phủ bởi Mn_3O_4 [10]. Kết quả phân tích từ trễ tại hình 4 cho thấy vật liệu thể hiện tính siêu thuận từ với momen từ bão hoà đạt 56.327 emu/g, có thể dễ dàng tách vật liệu ra khỏi dung dịch bằng nam châm. Các phân tích trên đã chứng tỏ rằng vật liệu $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ được tổng hợp thành công, đúng cấu trúc và kích cỡ hạt tương đương vật liệu nano.



Hình 3. (a) Ảnh TEM, (b) Cáp phối hạt vật liệu $Fe_3O_4-Mn_3O_4$.



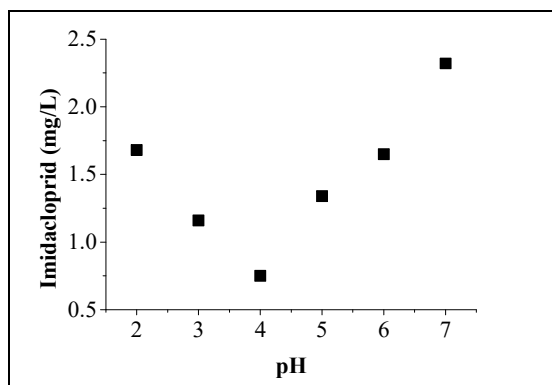
Hình 4. Phân tích từ trễ của vật liệu $Fe_3O_4-Mn_3O_4$.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng các yếu tố tác động đến quá trình xử lý

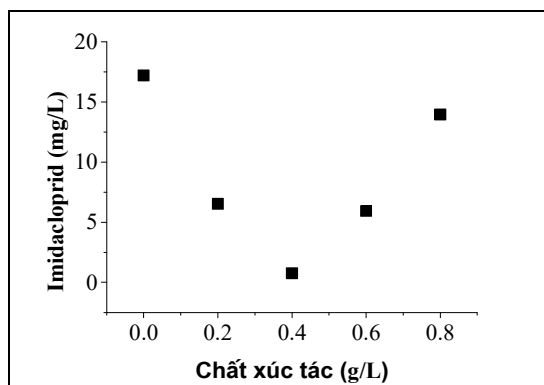
Các nghiên cứu trước hầu hết đánh giá ảnh hưởng của các thông số sau đây: pH, lượng chất xúc tác, mật độ dòng điện, hiệu điện thế, khoảng cách điện cực, loại điện cực, tỷ lệ mol $Fe^{2+}:Mn^{2+}$, chất tìm diệt $\bullet OH$, tối ưu hóa quá trình [11]. Trong khuôn khổ nghiên cứu này, chúng tôi chọn lựa 3 yếu tố ảnh hưởng nhiều đến quá trình vận hành công trình xử lý là pH, hàm lượng chất xúc tác, và hiệu điện thế để tiến hành tối ưu hóa.

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Thí nghiệm được tiến hành ở các mức pH từ 2.0 – 7.0, các thông số khác được giữ cố định như sau: hàm lượng chất xúc tác 0.4 g/L, tỷ lệ mol $Fe^{2+}:Mn^{2+}$ là 1:1, hiệu điện thế 20 V, thời gian xử lý 210 phút. Kết quả ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý nước thải IMI được thể hiện trong hình 5. Khi giảm pH từ 3.0 – 2.0 thì hiệu suất loại bỏ IMI giảm, khi tăng pH từ 5.0 – 7.0 thì hiệu suất xử lý IMI cũng giảm, IMI được loại bỏ nhiều nhất ở pH lân cận 4.0. Kết quả này có thể giải thích như sau: do tốc độ hình thành gốc $\bullet OH$ tăng theo độ tăng pH từ 2.0 – 4.0. Ở pH thấp (pH = 2.0) lượng H_2O_2 tạo ra ít do có phản ứng khử ion H^+ tạo thành khí H_2 , vì vậy, lượng $\bullet OH$ giảm dẫn đến hiệu quả xử lý giảm. Khi pH > 4.0, ion HCO_3^- hình thành nhiều dẫn đến hiện tượng tìm diệt và làm giảm $\bullet OH$ dẫn đến giảm khả năng oxy hóa IMI [3, 12, 13].



Hình 5. Ảnh hưởng của pH.



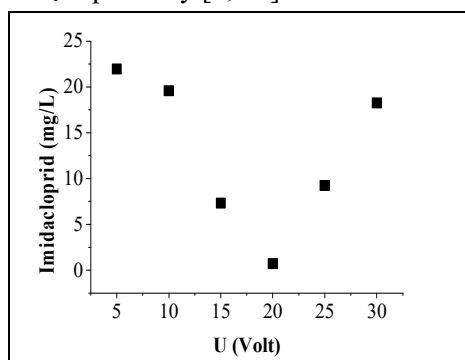
Hình 6. Ảnh hưởng của chất xúc tác.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác

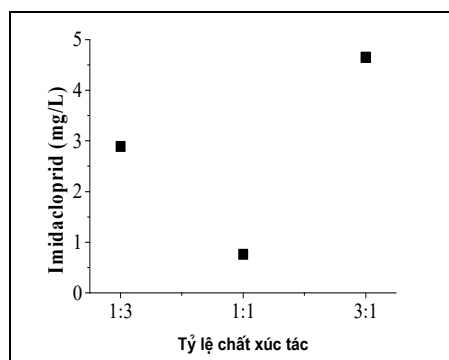
Thí nghiệm được thực hiện với các lượng chất xúc tác khác nhau từ 0.2 – 0.8 g/L, tỷ lệ mol $Fe^{2+}:Mn^{2+}$ là 1:1, pH = 4.0, hiệu điện thế 20.0 V, thời gian xử lý 210 phút. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác được trình bày ở hình 6. Khi hàm lượng chất xúc tác tăng thì hiệu suất xử lý IMI tăng và đạt giá trị lớn nhất tại hàm lượng xúc tác = 0.4 g/L, sau đó, giảm dần khi tăng lượng chất xúc tác. Kết quả này có thể giải thích như sau: khi hàm lượng chất xúc tác thấp (< 0.2 g/L) khả năng sinh ra lượng Fe^{2+} nhỏ không đủ để phản ứng với H_2O_2 , vì vậy, lượng $\bullet OH$ thấp dẫn đến hiệu quả xử lý thấp. Khi tăng hàm lượng chất xúc tác lên quá cao dư lượng Fe^{2+} nhiều, quá trình oxy hóa ion Fe^{2+} trên anode tạo Fe^{3+} sẽ xảy ra, các ion Fe^{3+} tạo thành sẽ phản ứng với H_2O_2 dẫn đến làm giảm hiệu quả quá trình xử lý [11, 13].

3.2.3. Ảnh hưởng của hiệu điện thế

Nhiều nghiên cứu khảo sát quá trình điện hóa thông qua giá trị mật độ dòng điện, một số nghiên cứu khảo sát qua giá trị hiệu điện thế [11]. Mỗi thông số thể hiện ưu điểm riêng, trong khi việc khảo sát hiệu điện thế giúp điều khiển quá trình thí nghiệm chính xác và dễ dàng thì việc khảo sát mật độ dòng điện giúp quá trình đánh giá kết quả thí nghiệm rõ ràng hơn. Thí nghiệm này chọn lựa hiệu điện thế để đánh giá quá trình xử lý IMI, kết quả thí nghiệm thể hiện tại hình 7. Khi hiệu điện thế tăng thì hiệu suất xử lý IMI tăng và đạt giá trị lớn nhất tại hiệu điện thế 20.0 V, nhưng khi tăng hiệu điện thế lên 25.0, 30.0 V thì hiệu suất bắt đầu giảm rõ rệt. Kết quả khảo sát cho thấy hiệu điện thế tối ưu ở lân cận 20.0 V. Hiện tượng này có thể giải thích như sau: hiệu điện thế thấp sẽ làm chậm quá trình tạo O_2 ở anode và quá trình tạo thành H_2O_2 và Fe^{2+} ở cathode, kéo theo sự giảm nồng độ $\bullet OH$ để oxy hóa dư lượng IMI trong nước. Khi hiệu điện thế tăng hơn 20.0 V thì bắt đầu xảy ra hiện tượng oxy hóa H_2O_2 ở anode giải phóng khí O_2 và khử ion H^+ tạo thành khí H_2 ở cathode. Cả 2 quá trình này xảy ra cùng lúc làm cản trở phản ứng tạo ra gốc $\bullet OH$ làm giảm hiệu quả xử lý [3, 13].



Hình 7. Ảnh hưởng của hiệu điện thế.



Hình 8. Ảnh hưởng của tỉ lệ xúc tác.

3.2.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ $Fe^{2+}:Mn^{2+}$ trong chất xúc tác

Cả Fe^{2+} và Mn^{2+} đều tham gia vào quá trình xúc tác, vì vậy, cần thiết phải xác định một tỷ lệ phù hợp của 2 chất này để vừa đảm bảo khả năng xúc tác tốt vừa giữ được từ tính. Thí nghiệm với chất xúc tác tỉ lệ Fe:Mn là 1:1 (w/w) có hiệu suất loại bỏ nồng độ IMI cao hơn các chất xúc tác có tỉ lệ Fe:Mn 1:3 và 3:1 (w/w). Điều này cho thấy rõ ràng cả Fe và Mn đều tham gia quá trình xúc tác. Nhưng việc khử Fe^{3+} về Fe^{2+} diễn ra với tốc độ chậm và việc bổ sung Mn_3O_4 có thể tăng cường hoạt động của chất xúc tác. Việc bổ sung Mn_3O_4 tăng cường hoạt động xúc tác có thể giải thích như sau: (i) Mn và Fe cùng là kim loại chuyển tiếp và nằm ở chu kì nên phản ứng giữa Mn^{2+} và H_2O_2 có thể tạo ra các gốc $\bullet OH$; (ii) thứ tự phản ứng của các ion hóa trị 3 với H_2O_2 là $Mn > Co > Fe$, nên Mn^{3+} dễ dàng giảm xuống Mn^{2+} so với Fe^{3+} xuống Fe^{2+} ; (iii) thế oxi hóa khử E^0 (Mn^{3+}/Mn^{2+}) = 1.51V và E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V, nên Mn^{3+} dễ dàng giảm xuống Mn^{2+} hơn so với Fe^{3+} [12].

3.3. Tối ưu hóa quá trình xử lý

Quá trình khảo sát ảnh hưởng riêng phần của pH, lượng chất xúc tác, và hiệu điện thế đều cho thấy các yếu tố này có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả xử lý. Tuy nhiên, việc đánh giá ảnh hưởng từng yếu tố có thể dẫn đến sai lầm do các yếu tố có khả năng có ảnh hưởng cộng gộp hoặc có tương tác với nhau. Vì vậy, quá trình tối ưu hóa tiếp tục được thực hiện. Dùng phần mềm Modde 5.0 để lập kế hoạch thực nghiệm với 3 nhân tố: pH (X_1), hàm lượng chất xúc tác (X_2), hiệu điện thế (X_3) với khoảng dao động thể hiện trong bảng 1, hàm mục tiêu là hàm lượng IMI sau xử lý (Y). Kế hoạch thực nghiệm bậc 2 Box-Benhken được sử dụng để mô tả quá trình.

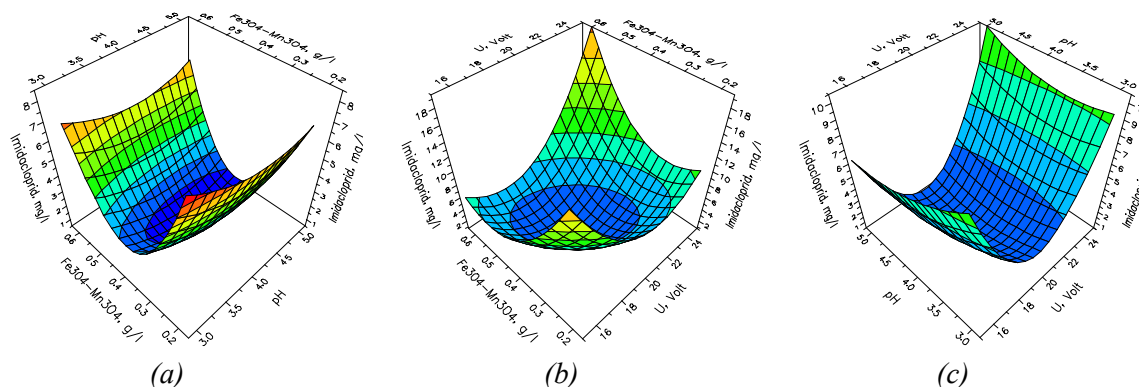
Bảng 1. Điều kiện phản ứng.

STT	Tên	Ký hiệu	Đơn vị	Mức dưới	Mức cơ sở	Mức trên
1	pH	X_1	-	3.0	4.0	5.0
2	Fe_3O_4 - Mn_3O_4	X_2	g/L	0.2	0.4	0.6
3	Hiệu điện thế	X_3	Volt	15	20	25

Bảng 2. Kết quả tối ưu hóa.

STT	Biến mã			Biến thực			Hàm lượng IMI, mg/l
	X_1	X_2	X_3	pH	Xúc tác, mg/L	U, V	
1	-1	-1	0	3	0.2	20	8.37
2	1	-1	0	5	0.2	20	6.64
3	-1	1	0	3	0.6	20	7.15
4	1	1	0	5	0.6	20	6.6
5	-1	0	-1	3	0.4	15	9.64
6	1	0	-1	5	0.4	15	6.7
7	-1	0	1	3	0.4	25	9.01
8	1	0	1	5	0.4	25	10.7
9	0	-1	-1	4	0.2	15	18.74
10	0	1	-1	4	0.6	15	7.2
11	0	-1	1	4	0.2	25	9.17
12	0	1	1	4	0.6	25	19.31
13	0	0	0	4	0.4	20	0.76
14	0	0	0	4	0.4	20	0.88
15	0	0	0	4	0.4	20	0.63

Phân tích ANOVA cho thấy hệ số xác định R^2 : 0.999 và độ tương thích của mô hình Q^2 là 0.991 cho thấy mô hình tương thích với kết quả thực nghiệm và có độ tin cậy cao [14]. Kiểm tra sự hồi quy cho thấy hệ số P-value = 0.00 (<0.05) và tính toán Lack of Fit cho thấy hệ số P-value = 0.18 (>0.05) nên số liệu thực nghiệm có ý nghĩa về mặt thống kê ở độ tin cậy 95% [15]. Phương trình hồi quy thực nghiệm thu được là: $Y = 0.756667 - 0.44125X_1 - 0.332499X_2 + 0.738749X_3 + 0.920417X_1X_1 + 5.51292X_2X_2 + 7.33542X_3X_3 + 0.294999X_1X_2 + 1.1575X_1X_3 + 5.42X_2X_3$. Các số hạng đều có ý nghĩa về mặt thống kê (chỉ số P-value < 0.05), và đều có tác động lớn đến phương trình thực nghiệm. Hình 9 cho thấy, bề mặt đáp ứng của mô hình ở 3 trường hợp (a), (b), (c) đều có dạng hình chuông ngược, điều này cho thấy vùng khảo sát xuất hiện cực tiểu. Đây chính là điều kiện xử lý tối ưu của quá trình xử lý.



Hình 9. Đồ thị mặt đáp ứng ở 3 trường hợp: (a) Hiệu điện thế 20.0V; (b) pH 4.0; (c) Hàm lượng xúc tác 0.4 g/l.

Để xác định điều kiện xử lý tối ưu ứng với hiệu quả loại bỏ hàm lượng Imidacloprid cao nhất, tiếp tục sử dụng phần mềm Modde 5.0 để tính toán gần đúng với phương trình hồi quy. Kết quả thu được nồng độ IMI đầu ra dựa trên phần mềm tính toán là 0.64 mg/L ở điều kiện pH = 4.3, hàm lượng $Fe_3O_4-Mn_3O_4 = 0.41$ g/L và hiệu điện thế = 19.5V. Hàm lượng chất xúc tác tương đương các nghiên cứu của Zhong Wan và Jianlong Wang [12], và Baolin Hou [16], giá trị pH và hiệu điện thế cũng phù hợp với công bố của Trần Mạnh Trí [3] và E. Neyens [11]. Từ kết quả tính toán, tiến hành thực hiện 3 thí nghiệm kiểm chứng ở điều kiện pH = 4.3, hàm lượng $Fe_3O_4-Mn_3O_4 = 0.41$ g/L và hiệu điện thế = 19.5 V, kết quả cho thấy hàm lượng IMI và TOC sau xử lý là 0.71 ± 0.2 mg/L và 2.0 ± 0.1 mg/L, điều này cho thấy kết quả tính toán của mô hình toán tương tự với kết quả thực nghiệm, và có ít chất hữu cơ trung gian được tạo ra trong quá trình xử lý. Hiệu quả xử lý trong trường hợp này là 97.2%. Kết quả này cao hơn các nghiên cứu ứng dụng công nghệ Fenton điện hóa xử lý IMI, có thể kể đến H. Zhao (93%) [17], M. Turabik (91%) [18], M. Sedaghat (80.49%) [19], M.D.G. Deluna et.al (95%) [20].

4. KẾT LUẬN

Kết quả thí nghiệm cho thấy khả năng xử lý nước thải thuốc bảo vệ thực vật bằng quá trình Fenton điện hóa với xúc tác $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ đạt hiệu quả cao. 97.2% lượng Imidacloprid bị phân hủy ở điều kiện tối ưu: thời gian xử lý 210 phút, pH = 4.3, nồng độ $Fe_3O_4-Mn_3O_4 = 0.41$ g/L, tỷ lệ mol $Fe^{2+}:Mn^{2+}$ là 1:1, hiệu điện thế = 19.5 V. Hàm lượng IMI thấp nhất đạt 0.71 ± 0.2 mg/L. Nghiên cứu này cho thấy khả năng xử lý của công nghệ Fenton điện hóa xúc tác $Fe_3O_4-Mn_3O_4$ tốt hơn các các loại chất xúc tác đã nghiên cứu trước đây, theo đó có thể tiếp tục thử nghiệm với nước thải thực tế.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này do Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh bảo trợ và cấp kinh phí theo Hợp đồng số 146/HĐ-DCT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. Serge, "Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art" *Water Research*, **Vol. 34**, No. 2, pp. 366-377, (2000).
- [2]. J. Hoigné, "Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters" *Water Science and Technology*, **Vol. 35**, pp. 1-8, (1997).
- [3]. T.M. Trí and T.M. Trung - "Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải", NXB Khoa Học Kỹ Thuật, (2006).
- [4]. D.D.D. Nguyen, K.A. Huynh, X.H. Nguyen, "Imidacloprid degradation by electro-Fenton process using composite Fe₃O₄-Mn₃O₄ nanoparticle catalyst" *Research on Chemical Intermediates* **Vol. 46**, 4823-4840, (2020).
- [5]. L. Xu and J. Wang, "Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an Efficient FentonLike Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol" *Environmental Science & Technology*, **Vol. 46**, pp. 10145-10153, (2012).
- [6]. K. Naoyuki, K. Takuya, K. Masaaki, and O. Hideo, "Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe²⁺/HOCl system" *Water research*, **Vol. 47**, No. 5, pp. 1919-1927, (2013).
- [7]. Z. He and Z. Zhou, "Electro-Fenton Process Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Degradation of C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution: Operating Conditions, Influence, and Mechanism" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **Vol. 53**, No. 9, pp. 3435-3447, (2014).
- [8]. C.S. Gabriela, "Preparation and application of a magnetic composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for removal of As(III) from aqueous solutions" *Materials Research*, **Vol. 15**, No. 03, pp. 403-408, (2012).
- [9]. N.D.D. Duc, N.T.C. Nhan, N.H. Ha, N.T. Phong, "Heterogeneous Electro Fenton process for textile wastewater treatment: application of Fe₃O₄-Mn₃O₄ as a catalyst" *Vietnam Journal of Science and Technology*, **Vol. 55**, No. 6A, pp. 193-199, (2017).
- [10]. G. C. Silva, "A facile synthesis of Mn₃O₄/Fe₃O₄ superparamagnetic nanocomposites by chemical precipitation: Characterization and application in dye degradation" *Materials Research Bulletin*, **Vol. 49**, pp. 544-551, (2014).
- [11]. E. Neyens and J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique" *Journal of Hazardous Materials*, **Vol. 98**, pp. 33 - 50, (2003).
- [12]. Z. Wan and J. Wang, "Degradation of sulfamethazine antibiotics using Fe₃O₄-Mn₃O₄ nanocomposite as a Fenton-like catalyst" *Chemical Technology and Biotechnology*, **Vol. 92**, No. 4, pp. 874 - 883, (2017).
- [13]. M.X. Hường and D.T.M. Thanh, "Xử lý nước thải khu công nghiệp Phong Khê bằng phương pháp Fenton điện hóa", Đại học Sư phạm Hà Nội. (2009).
- [14]. P.J. Maran, "Response surface modeling and analysis of barrier and optical properties of maize starch based edible films" *International Journal of Biological Macromolecules*, **Vol. 60**, pp. 412 - 421, (2013).
- [15]. G.E.P. Box and N.R. Draper - "Empirical Model Building and Response Surfaces", New York, Wiley, (1987).
- [16]. H. Baolin, "Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: kinetics with the Fermi's equation" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **Vol. 56**, pp. 138-144, (2015).
- [17]. H. Zhao, Y. Wang, Y. Wang, T. Cao, and G. Zhao, "Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel Fe₃O₄@ Fe₂O₃/activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism" *Applied Catalysis B: Environmental*, **Vol. 125**, pp. 120-127, (2012).
- [18]. M. Turabik, N. Oturan, B. Gözmen, and M.A. Oturan, "Efficient removal of insecticide "imidacloprid" from water by electrochemical advanced oxidation processes" *Environmental Science and Pollution Research*, **Vol. 21**, No. 4, pp. 8387-8397, (2014).
- [19]. M. Sedaghat, B. Vahid, S. Aber, M.H. Rasoulifard, A. Khataee, and N. Daneshvar, "Electrochemical and photo-assisted electrochemical treatment of the pesticide imidacloprid in aqueous solution by the Fenton process: effect of operational parameters" *Research on Chemical Intermediates*, **Vol. 42**, No. 2, pp. 855-868, (2016).
- [20]. M.D.G. De Luna, J.D. Retumban, S. Garcia-Segura, and M.C. Lu, "Degradation of imidacloprid insecticide in a binary mixture with propylene glycol by conventional fenton process" *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **Vol. 20**, No. 2, pp. 132-142, (2017).

ABSTRACT

**Optimization of pesticide wastewater treatment process
by Electro-Fenton technology with Fe_3O_4 - Mn_3O_4 catalyst**

Pesticide is hard to remove from the water due to the presence of many non-biodegradable organic compounds and toxic matter. In this study, Electro Fenton process with Fe_3O_4 - Mn_3O_4 catalyst was applied to treat pesticide wastewater. Three parameters: pH, Fe_3O_4 - Mn_3O_4 dosage, and applied voltage were investigated to optimize the treatment process. Pesticide wastewater was synthesized from a commercial pesticide (Confidor 200SL) for an Imidacloprid (IMI) content of 23.0 mg/L to 27.0 mg/L. 97.2% pesticide was eliminated, corresponding to an IMI concentration of 0.71 ± 0.2 mg/L, after 210 minutes, a voltage of 19.5 V, catalyst of 0.41 g/L, pH of 4.3, and Fe_3O_4 : Mn_3O_4 ratio of 1:1. Stability and catalyst recovery were also investigated, indicating the potential for application of this technology.

Keywords: Electro Fenton Fe_3O_4 - Mn_3O_4 ; Imidacloprid; Pesticide.