



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.ns.3604.2050>

TỐI ƯU HÓA HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA PHENOL BỞI HYDROGEN PEROXIDE TRÊN XÚC TÁC Cu/DIATOMITE SỬ DỤNG THIẾT KẾ BOX-BEHNKEN

Phạm Đình Dũ¹ và Huỳnh Thanh Danh^{2*}

¹Trường Đại học Thủ Dầu Một, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường THPT Giồng Riềng, Tỉnh An Giang, Việt Nam

*Tác giả liên hệ, Email: Danhht.c3gr@gmail.com

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 15/7/2026; Ngày nhận chỉnh sửa: 07/9/2026; Ngày duyệt đăng: 22/9/2026

Tóm tắt

Thiết kế Box-Behnken (BBD) đã được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số vận hành đến hiệu suất chuyển hóa phenol bởi H_2O_2 trên xúc tác Cu/diatomite. Các thông số đầu vào bao gồm nồng độ phenol (1000–2000 mg/L), pH (6–8), và thời gian phản ứng (60–180 phút). Ảnh hưởng của các thông số này đến độ chuyển hóa phenol được mô hình hóa và tối ưu hóa bằng phương pháp bề mặt đáp ứng dựa trên BBD. Phương pháp BBD đã chứng minh khả năng thiết lập một mô hình đa thức bậc hai có độ chính xác cao cho độ chuyển hóa phenol ($R^2 > 0,99$). Kết quả tối ưu hóa bằng phương pháp BBD cho thấy độ chuyển hóa đạt 95% trong các điều kiện tối ưu. Các điều kiện này bao gồm nồng độ phenol ban đầu là 1000 mg/L, pH ban đầu của dung dịch là 6,6 và thời gian phản ứng là 180 phút. Chất xúc tác cũng được thu hồi và tái sử dụng thông qua bốn chu kỳ liên tiếp. Kết quả cho thấy độ chuyển hóa phenol còn khoảng 47,1% sau bốn chu kỳ phản ứng tái chế.

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

Cite: Phạm, Đ. D., & Huỳnh, T. D. (2026). Tối ưu hóa hiệu suất chuyển hóa phenol bởi hydrogen peroxide trên xúc tác Cu/diatomite sử dụng thiết kế Box-Behnken. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp - Chuyên san Khoa học Tự nhiên, Online First*, 1-15. <https://doi.org/10.52714/dthu.ns.3604.2050>

Copyright © 2026 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

OPTIMIZING PHENOL CONVERSION PERFORMANCE BY HYDROGEN PEROXIDE ON Cu/DIATOMITE CATALYST USING A BOX-BEHNKEN DESIGN

Pham Đình Du¹ and Huynh Thanh Danh^{2*}

¹Thu Dau Mot University, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Giong Rieng High School, An Giang Province, Vietnam

*Corresponding author, Email: Danhht.c3gr@gmail.com

Article history

Received: 15/7/2026; Received in revised form: 07/9/2026; Accepted: 22/9/2026

Abstract

The Box-Behnken design (BBD) was used to study the effect of operating parameters on phenol conversion performance by H_2O_2 using a Cu/diatomite catalyst. Input parameters included phenol concentration (1000–2000 mg/L), pH (6–8), and reaction time (60–180 min). The effects of these parameters on phenol conversion were modeled and optimized by a BBD-based response surface method. The BBD method demonstrated the ability to develop a highly accurate quadratic polynomial model for phenol conversion ($R^2 > 0.99$). The optimization results under the BBD method showed a conversion rate of 95% was achieved under optimal conditions. These conditions included an initial phenol concentration of 1000 mg/L, an initial solution pH of 6.6, and a reaction time of 180 minutes. The catalyst was also recovered and reused through four consecutive cycles. The results showed that phenol conversion remained at approximately 47.1% after four cycles of reuse.

Keywords: Box-behnken design, catalytic decomposition of phenol, Cu/diatomite, response surface method.

1. Mở đầu

Quá trình oxi hóa nâng cao (Advanced Oxidation Processes, AOPs) được cho là giải pháp thay thế hấp dẫn cho các quy trình xử lý nước ô nhiễm hữu cơ vì chúng có khả năng chuyển hóa các chất ô nhiễm này thành các sản phẩm không độc hại như CO_2 và H_2O . Các AOP, chẳng hạn như phản ứng Fenton cổ điển, phản ứng kiểu Fenton dị thể, quang Fenton, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ và các quá trình quang xúc tác TiO_2 dựa trên việc tạo ra gốc hydroxyl hoạt động ($\text{HO}^\bullet$), đã nổi lên như những giải pháp thay thế đầy hứa hẹn cho việc xử lý nước thải chứa chất hữu cơ (Bokare & Choi, 2014; Hussain & cs., 2021; Odabasi & Buyukgungor, 2024).

Quá trình phân hủy H_2O_2 xúc tác bởi sắt để tạo ra các gốc $\text{HO}^\bullet$ tại chỗ đã được phát triển rộng rãi cho các ứng dụng môi trường. Bên cạnh đó, các chất xúc tác không chứa sắt thay thế Fenton và khả năng phản ứng của chúng đối với việc kích hoạt H_2O_2 (như aluminium, cerium, chromium, cobalt, copper, manganese, ruthenium) cũng đã được ứng dụng tích cực để xử lý phẩm nhuộm hữu cơ và các chất ô nhiễm vết trong nước vì chức năng và cấu trúc có thể điều chỉnh, khả năng tương thích cao với môi trường và đặc tính oxi hóa-khử (Bokare & Choi, 2014; Hussain & cs., 2021). Hoạt tính xúc tác của các kim loại nâng cao đáng kể khi chúng được cố định trên một chất nền và sử dụng để tạo ra gốc $\text{HO}^\bullet$ trong điều kiện pH không kiểm soát (Dai & cs., 2021; Cui & cs., 2022; Chen & cs., 2023). Diatomite, một loại khoáng chất xốp tự nhiên có nguồn gốc từ quá trình hóa thạch của vỏ tảo cát (diatom), được tạo thành từ silica vô định hình. Do đó, diatomite có diện tích bề mặt riêng cao, cấu trúc mao quản trung bình (mesoporous) và độ ổn định lý hóa vượt trội. Nhờ những ưu điểm trên, cùng với trữ lượng dồi dào, giá thành thấp và bản chất thân thiện với môi trường, diatomite là vật liệu hỗ trợ đầy hứa hẹn cho các hạt nano xúc tác trong các ứng dụng thực tế (Dai & cs., 2021). Ngoài ra, hiệu suất của quá trình xúc tác còn phụ thuộc vào các thông số vận hành, như nồng độ chất ô nhiễm, liều lượng chất xúc tác, pH dung dịch, nhiệt độ, thời gian phản ứng,... Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu chỉ khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy một cách đơn lẻ, do đó, việc tối ưu hóa các thông số này là rất quan trọng để đạt được sự phân hủy xúc tác hiệu quả đối với chất ô nhiễm hiện có. Một trong những kỹ thuật tối ưu hóa được sử dụng rộng rãi nhất cho mục đích này là phương pháp bề mặt đáp ứng (response surface methodology, RSM).

RSM là một tập hợp các kỹ thuật thống kê và toán học được sử dụng để cải thiện thiết kế quy trình hiện tại, cũng như thiết kế thí nghiệm và tối ưu hóa quy trình. Bằng cách thay đổi có hệ thống tất cả các biến số cùng một lúc, nó được công nhận là phương pháp thống kê thực nghiệm và đáng tin cậy nhất được sử dụng để đánh giá tác động của các thông số quy trình khác nhau đến hiệu suất của quá trình. Hơn nữa, bằng cách phát triển mô hình toán học (hàm tuyến tính, hàm đa thức bậc hai,...), có thể xác định mức độ ảnh hưởng của từng tham số đến hiệu quả quá trình và nghiên cứu sự tương tác giữa chúng. Lợi ích quan trọng nhất của việc sử dụng RSM là nó cung cấp một phương pháp có hệ thống để thiết kế các thử nghiệm, thường yêu cầu ít thí nghiệm hơn và do đó, tiết kiệm thời gian hơn (Seloglu & cs., 2024). Để thiết kế các thí nghiệm này, thiết kế Box-Benken (BBD) được sử dụng rộng rãi để tối ưu hóa. BBD là một thiết kế thí nghiệm và mô hình phi tuyến tính của phương pháp bề mặt đáp ứng được Box và Behnken phát triển vào năm 1960 (Box & Behnken, 1960). BBD tạo ra một ma trận thực nghiệm cần thiết cho sự kết hợp các điều kiện thông số quá trình. Thiết kế này giúp phát triển mô hình bề mặt đáp ứng bậc hai, được sử dụng để ước tính hoặc dự đoán các giá trị đáp ứng (Aliemeke & Oladeinde, 2020). Salem-Gaballah & cs. (2024) đã sử dụng hệ xúc tác/chất mang mới có tác động như thuốc thử Fenton dị thể cho quá trình oxi hóa phenol trong nước thải. Trong đó, CuFe_2O_4 (kí hiệu CuF) được tổng hợp thông qua kỹ thuật sol-gel để làm chất xúc tác cho quá trình Fenton dị thể. Sau đó, CuF được cố định vào chất mang cao su trơ (nitrile butadiene rubber, NBR) bằng máy chế biến cao su nghiền hồ.

Quá trình oxi hóa phenol trong nước thải tổng hợp được thực hiện trong bể phản ứng khuấy liên tục 1 L tiêu chuẩn. Các điều kiện vận hành khác nhau như thời gian, pH và nồng độ chất oxi hóa đã được tối ưu hóa bằng cách sử dụng BBD. Tỷ lệ H_2O_2 /chất xúc tác (w/w) thay đổi trong khoảng từ 10–20, thời gian tiếp xúc từ 60–90 phút và pH từ 3 đến 5, trong khi nồng độ phenol ban đầu trong dung dịch nước được cố định ở mức 300 ppm. Biểu đồ RSM đã chứng minh khả năng loại bỏ phenol đạt 85,4% ở giá trị tối đa tại các thông số vận hành tối ưu lần lượt là 4,208, 14,35 và 69,568 đối với pH, H_2O_2 /chất xúc tác và thời gian tiếp xúc. Quá trình quang xúc tác phân hủy phenol trên xúc tác ZnO cũng đã được Seloglu & cs. (2024) nghiên cứu. Thực nghiệm này được tiến hành trong lò phản ứng quang xúc tác hình trụ cấp khí theo mẻ và thiết kế hỗn hợp trung tâm (central composite design, CCD) đã được chọn và phân tích bằng RSM. Tác động của nồng độ phenol ban đầu, nồng độ chất xúc tác, tốc độ luồng không khí và thời gian phân hủy đối với quá trình quang xúc tác phân hủy phenol và hiệu quả loại bỏ tổng lượng cacbon hữu cơ (total organic carbon, TOC) đã được các tác giả này khảo sát. Độ chính xác của mô hình đã được thử nghiệm đối với nồng độ phenol ban đầu là 100 mg/L trong điều kiện tối ưu, bao gồm nồng độ xúc tác là 8 g/L, tốc độ luồng khí là 0,3 L/phút và thời gian phân hủy là 105 phút. Mô hình dự đoán hiệu quả phân hủy lần lượt là 79,66% và 61,05% đối với phenol và TOC. Thực nghiệm cho thấy trong điều kiện tối ưu, hiệu quả loại bỏ cao nhất đạt được đối với phenol và TOC lần lượt là 77,15% và 59,87%. Kết quả thu được từ thực nghiệm, trong cùng điều kiện tối ưu, gần giống với các kết quả dự đoán của mô hình, điều đó, khẳng định độ tin cậy của mô hình.

Phenol là một chất gây ô nhiễm phổ biến trong chất thải công nghiệp và cũng được cho là một sản phẩm trung gian trong quá trình oxi hóa các hydrocarbon thơm có khối lượng phân tử cao hơn (Salem-Gaballah & cs., 2024). Do đó, phenol thường được xem là một hợp chất mẫu để xử lý nước thải. Composite Cu/diatomite đã được chúng tôi tổng hợp thành công bằng phương pháp pháp thủy nhiệt từ phản ứng thủy phân của muối Cu^{2+} và diatomite. Hoạt tính xúc tác oxi hóa phenol trong dung dịch nước của composite Cu/diatomite cũng đã được đánh giá (Huỳnh & Phạm, 2025). Trong nghiên cứu này, tác động của các yếu tố vận hành đến độ chuyển hóa phenol bởi H_2O_2 trên xúc tác Cu/diatomite sẽ được khảo sát. Nghiên cứu này sử dụng BBD để tối ưu hóa ba thông số quá trình (gồm nồng độ phenol ban đầu, pH ban đầu của dung dịch, và thời gian phản ứng) với biến phản hồi của chúng (độ chuyển hóa phenol). Mục tiêu chính của nghiên cứu là tối ưu hóa độ chuyển hóa phenol thông qua việc xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình, đánh giá sự tương tác giữa các yếu tố này và mô hình hóa kết quả bằng toán học.

2. Thực nghiệm

2.1. Điều chế chất xúc tác

Cu/diatomite được điều chế theo quy trình đã được công bố trong bài báo trước đây của chúng tôi (Huỳnh & Phạm, 2025). Các bước thực hiện như sau: nhỏ từ từ 30 mL dung dịch chứa 10,0 mmol $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ($\geq 99,0\%$, Merck, India) vào 150 mL nước cất đang sôi để tạo ra hệ keo của kim loại. Cho 2,0 g diatomite (Tuy Hoa, Đắk Lắk) vào bình Teflon (có bọc thép với dung tích 200 mL) rồi chuyển toàn bộ hệ keo vào bình Teflon. Đặt bình Teflon có chứa hỗn hợp phản ứng trong tủ sấy ở 120 °C trong 24 giờ. Sau đó, làm nguội bình phản ứng, lọc lấy sản phẩm rắn, rửa vài lần với nước cất, sấy khô ở 100 °C thu được vật liệu xúc tác.

2.2. Phân hủy phenol

Một lượng xác định Cu/diatomite được trộn vào 100 mL dung dịch phenol ($\geq 99,0\%$, Merck, Germany) ở nồng độ và pH xác định (pH của dung dịch được điều chỉnh bằng cách sử dụng HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M) và 2 mL H_2O_2 30% (w/v) (Merck, Germany). Phản

ứng được thực hiện ở 50 °C trên máy khuấy từ gia nhiệt và có gắn sinh hàn hồi lưu. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, lọc để loại bỏ chất xúc tác, nồng độ của phenol còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) trên máy UFLC Shimadzu (Japan). Điều kiện thực nghiệm: detector SPD-20A quét ở bước sóng 254 nm, cột Shim-pack GIST C18 (kích thước hạt 5 µm, kích thước cột 4,6x250 mm, Shimadzu, Japan), hệ dung môi acetonitrile/methanol/nước với tỉ lệ 1/1/8 về thể tích, tốc độ pha động 1 mL/phút, thể tích bơm mẫu 20 µL. Độ chuyển hóa phenol (D%) được tính theo công thức (1).

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

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

2.3. Thiết kế thí nghiệm Box-Behnken

Thiết kế thí nghiệm các yếu tố được sử dụng để tối ưu hóa độ chuyển hóa phenol. Các thiết kế theo phương pháp bề mặt đáp ứng cho phép ước tính tương tác và cả hiệu ứng bậc hai, và do đó cho biết hình dạng (cục bộ) của bề mặt đáp ứng đang được khảo sát. BBD có hiệu quả tối đa cho một bài toán theo phương pháp bề mặt đáp ứng liên quan đến ba yếu tố, gồm nồng độ phenol ban đầu (A), pH (B), và thời gian phản ứng (C). Thiết kế thí nghiệm (ba yếu tố ở ba mức độ) được thực hiện bằng phần mềm Minitab 16. Bảng 1 thể hiện các biến đầu vào của mô hình. Theo công thức $N=2k(k-1)+C_0$, trong đó k là số biến (yếu tố) và C_0 là số điểm trung tâm (Ferreira & cs., 2007), tổng số thí nghiệm là 15, trong đó, số lượng thí nghiệm tại tâm là 3. Ma trận thiết kế thí nghiệm thực tế được thể hiện trong Bảng 2 (mỗi thí nghiệm chỉ thực hiện một lần).

Bảng 1. Ma trận thiết kế Box-Behnken

Yếu tố (Đơn vị)	Ký hiệu	Mức		
		Thấp (-1)	Trung bình (0)	Cao (+1)
Nồng độ phenol (mg/L)	A	1000	1500	2000
pH	B	6	7	8
Thời gian phản ứng (phút)	C	60	120	180

3. Kết quả và thảo luận

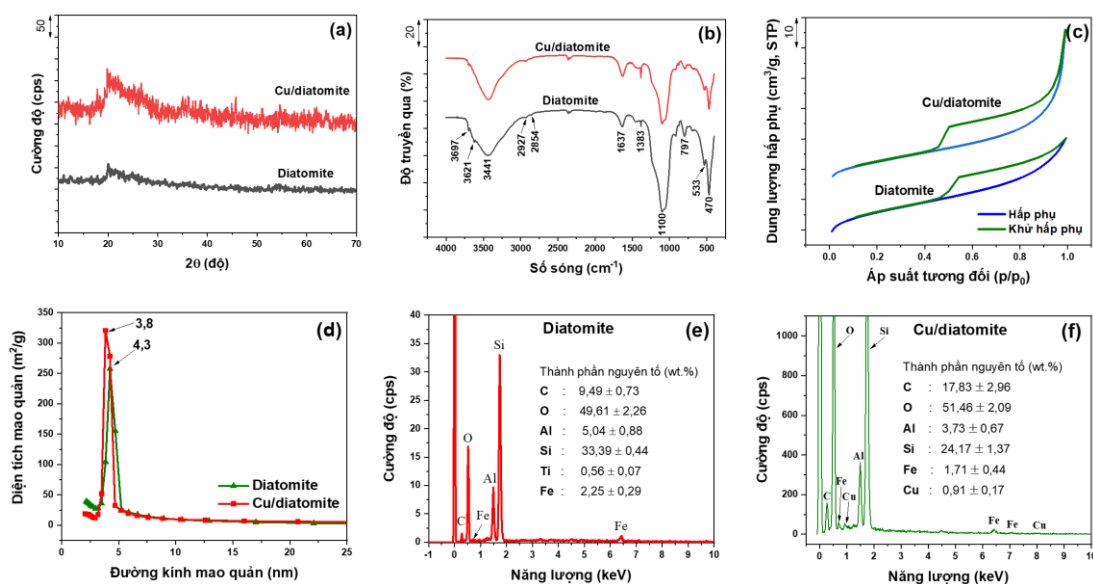
3.1. Tính chất đặc trưng và hoạt tính xúc tác của vật liệu

Giản đồ XRD của diatomite và composite Cu/diatomite có dạng tương tự nhau với peak nhiễu xạ từ tập trung ở 2θ tại 20–25°, đây là nhiễu xạ đặc trưng của silica vô định hình (Dai & cs., 2021), và không quan sát thấy nhiễu xạ đặc trưng nào của các kim loại (Hình 1a). Nguyên nhân có lẽ là do đồng oxide được hình thành với kích thước rất nhỏ, thậm chí là phân bố đều trên bề mặt của diatomite (Huỳnh & Phạm, 2025), độ kết tinh thấp.

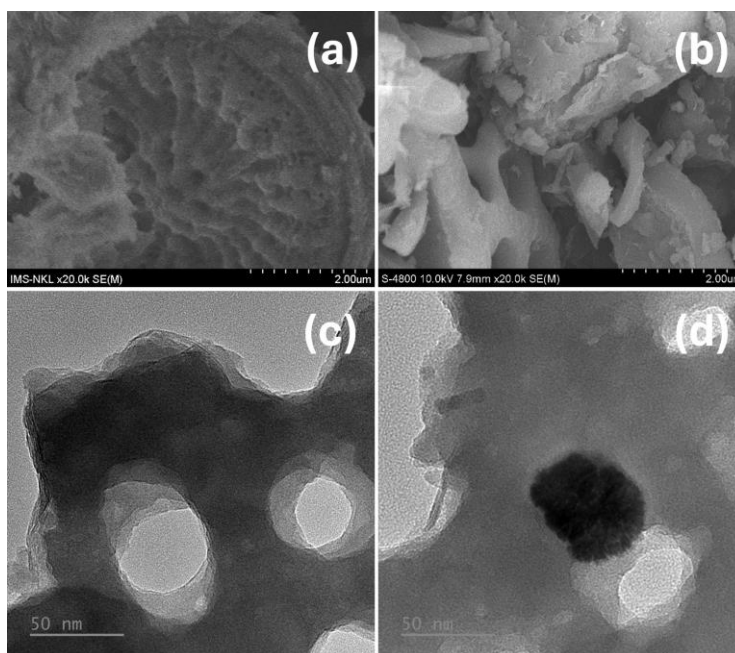
Phổ FT-IR của diatomite và composite Cu/diatomite cũng có dạng tương tự nhau (Hình 1b). Peak hấp thụ tại 1100, 797 và 470 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của liên kết Si–O–Si. Các peak nằm trong vùng 3700–3200 cm^{-1} và tại 1637 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết O–H, gồm Si–OH, Me–OH (Me là kim loại) và H₂O hấp phụ tự do. Peak tại 533 cm^{-1} được quy cho dao động hóa trị của liên kết Me–O (Dai & cs., 2021). Peak ở 1383 cm^{-1} được cho là do có sự lẫn của một vài hợp chất hữu cơ (Liu & cs., 2020). Điều đáng chú ý là cường độ của các peak hấp thụ này của Cu/diatomite thấp hơn so với diatomite. Nguyên nhân của vấn đề này được cho là do sự tương tác hóa học giữa các nhóm silanol bề mặt với các oxide đồng (Caliskan & cs., 2011).

Tính chất xốp và sự phân bố mao quản của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen ở 77 K, kết quả được trình bày ở Hình 1c và 1d. Đường đẳng nhiệt của hai mẫu đều thuộc kiểu II và có vòng trễ loại H3, chỉ ra sự tồn tại đồng thời của các mao quản lớn với mao quản trung bình được hình thành do sự kết tụ của các tấm hoặc hạt có cạnh giống hình khối (Leofanti & cs., 1998). Composite Cu/diatomite có các mao quản với đường kính chừng 3,8 nm, trong khi của diatomite tập trung ở 4,3 nm. Diện tích bề mặt riêng của diatomite là 55,4 m^2/g , composite Cu/diatomite là 44,7 m^2/g . Diện tích bề mặt của Cu/diatomite thấp hơn có thể được giải thích là do sụp đổ một phần cấu trúc mao quản của diatomite trong quá trình biến tính vật liệu.

Thành phần hóa học của diatomite và composite Cu/diatomite được xác định bằng EDX (Hình 1e và 1f). Kết quả phân tích cho thấy diatomite chủ yếu gồm O, Si, Al, Fe; nổi bật là hàm lượng nguyên tố Si, O. Đối với composite Cu/diatomite, ngoài các nguyên tố chính trên, Cu được phát hiện với hàm lượng rất nhỏ, chỉ chiếm khoảng 0,91% về khối lượng. Nguyên nhân được cho là do Cu(II) có hằng số thủy phân thấp (giá trị hằng số thủy phân thứ nhất của Cu(II) là $\beta_{11} = 10^{-7,64}$ (Brown & Ekberg, 2016), nên sự thủy phân để tạo đồng hydroxide xảy ra ít, và do đó, hàm lượng Cu được gắn trên composite Cu/diatomite nhỏ. Tuy nhiên, sự xuất hiện nguyên tố Cu trong composite chỉ ra rằng quá trình biến tính đã gắn thành công nguyên tố Cu lên nền diatomite.



Hình 1. Tính chất đặc trưng của diatomite và composite Cu/diatomite: Giải đồ XRD (a), phổ FT-IR (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen (c), đường phân bố kích thước mao quản được xác định theo phương pháp BJH (d), phổ EDX (e và f)



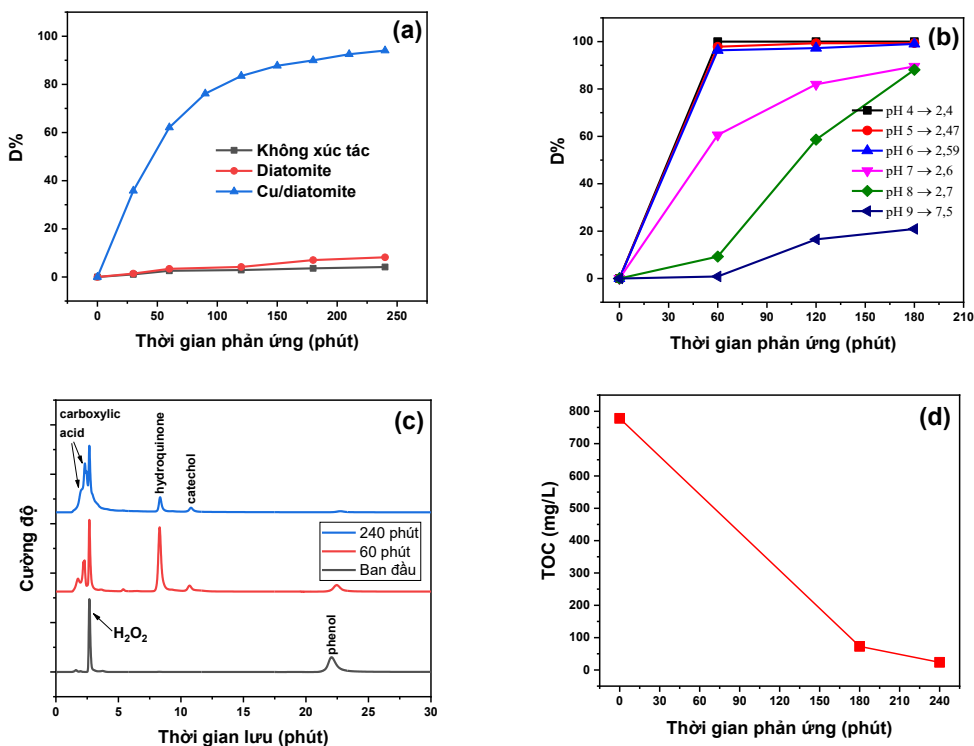
Hình 2. Ảnh SEM và TEM: a và c) Diatomite, b và d) Cu/diatomite

Ảnh SEM và TEM của diatomite tự nhiên (Hình 2a và 2c) cho thấy rằng cấu trúc chính của diatomite có dạng đĩa tròn và có nhiều mao quản nhỏ trên bề mặt với đường kính chừng 50 nm. Tuy nhiên, những cấu trúc này không tinh khiết và một phần bị vỡ ra làm cho các mao quản nhỏ hơn và thậm chí bị tắt nghẽn. Đối với composite Cu/diatomite, ta thấy có nhiều mảnh vụn hơn so với diatomite ban đầu (Hình 2b), nguyên nhân có thể là do sự tác động của thủy nhiệt trong quá trình điều chế composite. Sự xuất hiện cụm màu đen đậm trên nền diatomite được quan sát từ ảnh TEM của Cu/diatomite (Hình 2d) được cho là dạng tồn tại của Cu trong composite.

Hình 3a trình bày độ chuyển hóa phenol dưới các điều kiện khác nhau. Có thể thấy rằng phenol khá bền dưới tác động của H_2O_2 , D% chỉ đạt 4,1% sau 240 phút phản ứng. Với sự hiện diện của diatomite, phenol cũng bị chuyển hóa rất thấp (D% đạt 8,2% sau 240 phút phản ứng), chỉ ra rằng diatomite hầu như không có hoạt tính xúc tác trong điều kiện này, mặc dù nó có chứa nguyên tố sắt (khoảng 2,25%, Hình 1e) có thể kích hoạt H_2O_2 . Trong khi đó, độ chuyển hóa phenol tăng đáng kể khi có mặt của Cu/diatomite (D% đạt được 94% sau 240 phút phản ứng). Điều này chỉ ra rằng nguyên tố Cu trên nền diatomite đã đóng vai trò như các tâm xúc tác trong phản ứng oxi hóa phenol bởi H_2O_2 .

Hình 3b trình bày ảnh hưởng của pH dung dịch ban đầu đến độ chuyển hóa phenol. Có thể thấy rằng D% không khác nhau nhiều khi pH thay đổi từ 4 đến 6, phenol bị chuyển hóa khá cao (> 96,3%) chỉ sau 60 phút phản ứng. Tốc độ chuyển hóa giảm mạnh ở pH 7–9. Ở pH 9, D% chỉ đạt được 20,9% sau 180 phút phản ứng. Điều này chỉ ra rằng quá trình kích hoạt H_2O_2 xảy ra không thuận lợi trong môi trường kiềm. pH của dung dịch sau phản ứng giảm đáng kể, đạt đến 2,4–2,7 khi pH ban đầu nằm trong khoảng 4–8 (chèn trong Hình 3b). Nguyên nhân là do sự tạo thành carboxylic acid từ quá trình oxi hóa phenol. Mặc dù độ chuyển hóa phenol đạt hiệu suất cao trong khoảng pH thấp (pH 4–6), nhưng pH ban đầu thấp có thể ảnh hưởng đáng kể đến sự bền vững của chất xúc tác, có thể rửa trôi các kim loại trên xúc tác và chuyển hệ xúc tác dị thể thành hệ đồng thể. Do đó, khoảng pH 6–8 được lựa chọn để khảo sát tối ưu hóa hiệu suất phân hủy phenol.

Quan sát sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng (Hình 3c) cho thấy chỉ có phenol và H_2O_2 trong dung dịch phản ứng ở thời điểm ban đầu. Sau 60 phút phản ứng, peak đặc trưng cho phenol giảm mạnh, lúc này, trong dung dịch tồn tại một số sản phẩm khác ngoài phenol và H_2O_2 , bao gồm hydroquinone, catechol và các carboxylic acid. Ở 240 phút, peak đặc trưng cho phenol còn lại rất nhỏ, đồng thời peak đặc trưng cho hydroquinone cũng giảm mạnh, trong khi đó, các peak đặc trưng cho các carboxyl acid có số carbon thấp tăng lên. Điều này cho thấy quá trình oxi hóa không chỉ chuyển hóa phenol, mà còn phân hủy các sản phẩm trung gian được tạo ra trong quá trình phản ứng.



Hình 3. Độ chuyển hóa phenol sử dụng H_2O_2 làm tiền chất oxi hóa: a) Điều kiện xúc tác khác nhau (pH ban đầu của dung dịch ~7,2); b) Có mặt xúc tác Cu/diatomite với pH ban đầu của dung dịch khác nhau; c) Sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bởi H_2O_2 trên xúc tác Cu/diatomite; d) Biến thiên TOC của dung dịch phenol sau khi bị oxi hóa (Điều kiện phản ứng: 100 mL phenol có nồng độ 1000 mg/L; 2 mL H_2O_2 30%; 0,1 g chất xúc tác; nhiệt độ phản ứng 50 °C)

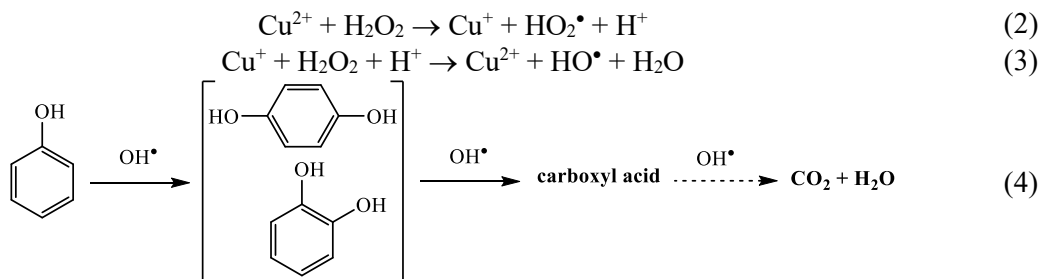
Kết quả phân tích TOC cho thấy hiệu quả phân hủy và khoáng hóa phenol rất rõ rệt theo thời gian (Hình 3d). Ban đầu, dung dịch có TOC 778,1 mg/L. Sau 180 phút phản ứng, TOC giảm xuống còn 72,9 mg/L, đạt hiệu suất loại bỏ khoảng 90,6%, chứng minh phenol và các sản phẩm trung gian dễ phân hủy đã bị oxi hóa mạnh. Khi thời gian kéo dài đến 240 phút, TOC chỉ còn 23,5 mg/L, tương ứng với hiệu suất loại bỏ khoảng 97,0%, cho thấy gần như toàn bộ carbon hữu cơ đã được khoáng hóa thành CO_2 và H_2O . Kết quả này khẳng định quá trình oxi hóa không chỉ hiệu quả trong việc chuyển hóa phenol mà còn đảm bảo loại bỏ triệt để các hợp chất hữu cơ bền hơn, mang lại khả năng làm sạch môi trường nước ở mức độ cao. Các kết quả này chứng minh rằng vật liệu Cu/diatomite có hoạt tính xúc tác cao, có thể xúc tác để phân hủy hoàn toàn phenol tạo thành các acid đơn giản, hay có thể khoáng hóa hoàn toàn phenol để tạo thành CO_2 và H_2O nếu kéo dài thời gian phản ứng.

Bảng 2. Giá trị thực nghiệm Box-Behnken đối với D%

STT	Biến mã hóa			Biến thực			D%	
	A	B	C	Nồng độ phenol mg/L)	pH	Thời gian phản ứng (phút)	Thực nghiệm	Dự đoán
1	+1	0	+1	2000	7	180	60,01	60,23
2	+1	0	-1	2000	7	60	29,03	28,58
3	-1	0	+1	1000	7	180	92,55	93,00
4	-1	0	-1	1000	7	60	60,57	60,35
5	0	+1	+1	1500	8	180	58,75	58,18
6	0	+1	-1	1500	8	60	7,33	7,44
7	0	-1	+1	1500	6	180	68,61	68,50
8	0	-1	-1	1500	6	60	54,37	54,93
9	+1	+1	0	2000	8	120	29,39	29,72
10	+1	-1	0	2000	6	120	58,49	58,37
11	-1	+1	0	1000	8	120	61,61	61,73
12	-1	-1	0	1000	6	120	91,24	90,90
13	0	0	0	1500	7	120	48,12	48,40
14	0	0	0	1500	7	120	48,73	48,40
15	0	0	0	1500	7	120	48,36	48,40

(Các điều kiện thực nghiệm được cố định trong phản ứng gồm: liều lượng chất xúc tác Cu/diatomite là 1,0 g/L; nồng độ H_2O_2 là 6,6 g/L và nhiệt độ phản ứng ở 50 °C)

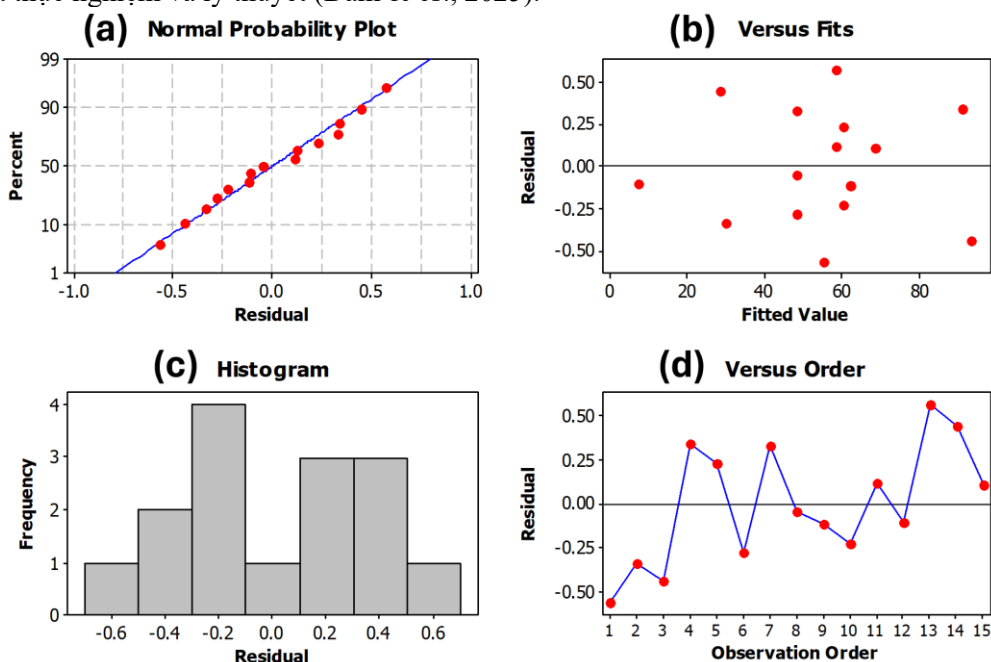
Dựa trên các tài liệu (Bokare & Choi, 2014; Seloglu & cs., 2024) và kết quả phân tích, cơ chế của quá trình phân hủy phenol bởi H_2O_2 trên xúc tác Cu/diatomite có thể xảy ra theo Phương trình (2–4).



3.2. Tối ưu hóa độ chuyển hóa phenol trên xúc tác Cu/diatomite sử dụng BBD

Trong phần này, quá trình oxi hóa phenol bởi H_2O_2 trên xúc tác Cu/diatomite được tiếp tục sử dụng để khảo sát. Kết quả xác định độ chuyển hóa phenol của 15 nghiên cứu thực nghiệm được đưa ra trong Bảng 2. Giá trị D% thực nghiệm được tìm thấy trong khoảng 7,33–92,55%. Việc phân tích dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm Minitab 16. Để phân tích đúng cách, cần xem xét các giả định sau: (a) Phần dư có phân phối chuẩn với giá trị trung bình bằng 0, (b) phương sai không đổi, và (c) phần dư độc lập (Ghasemi & cs., 2020). Kết quả của phần này được thể hiện trong Hình 4. Hình 4a hiển thị biểu đồ xác suất chuẩn của phần dư từ phép khớp bình phương nhỏ nhất. Các điểm này tạo thành một đường thẳng, xác nhận rằng sai số gần bằng 0. Hình 4b hiển thị biểu đồ phân tán ngẫu nhiên của phần dư so với các giá trị được khớp. Biểu đồ này cho thấy không có bất kỳ mẫu rõ ràng nào. Các kết quả dự đoán được phân tán ngẫu nhiên xung quanh các đường số 0 (phía trên và phía dưới trục X), điều này hỗ trợ tính phù hợp của mô hình được đề xuất. Hình 4c hiển thị tần số của

phần dư, và nó xác nhận rằng không có giá trị ngoại lệ nào trong dữ liệu. Cuối cùng, Hình 4d hiển thị các phần dư được sắp xếp dao động theo một mẫu ngẫu nhiên xung quanh các đường số 0. Các phần dư phân tán ngẫu nhiên trong khoảng $(-0,5-0,5)$, cho thấy mối tương quan tốt giữa thực nghiệm và lý thuyết (Dam & cs., 2025).



Hình 4. Biểu đồ phần dư của độ chuyển hóa phenol

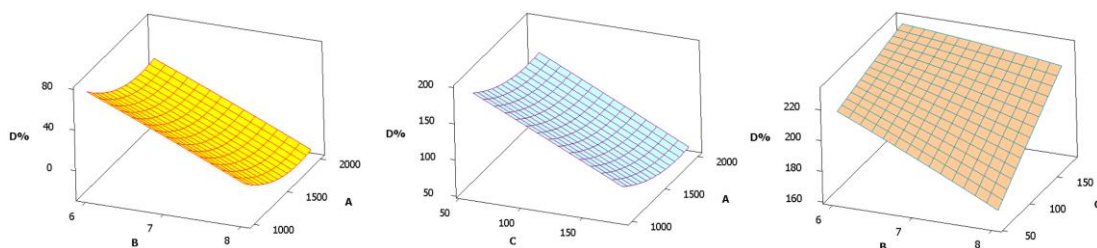
Ý nghĩa của mô hình bậc hai và các số hạng của phương trình phản ánh hàm mục tiêu đã được xác định bằng phân tích phương sai (ANOVA) và được trình bày trong Bảng 3. Hệ số tương quan bình phương (R^2) của phương trình hồi qui thu được là 0,9998. Giá trị R^2 hiệu chỉnh và R^2 dự đoán lần lượt là 0,9993 và 0,9966. Các giá trị hệ số tương quan xấp xỉ 1 chỉ ra sự phù hợp tốt giữa các giá trị lý thuyết và thực nghiệm (Dam & cs., 2025; Fdez-Sanromán & cs., 2023). Phương trình mô hình (Phương trình 5) có thể được viết như sau:

$$D\% = 371,585 - 0,183 A - 22,926 B - 0,778 C + 5,01 \cdot 10^{-5} A \cdot A - 0,751 B \cdot B - 1,09 \cdot 10^{-4} C \cdot C + 2,65 \cdot 10^{-4} A \cdot B - 8,34 \cdot 10^{-6} A \cdot C + 0,155 B \cdot C \quad (5)$$

Trong đó: A là nồng độ phenol ban đầu (mg/L), B là pH ban đầu của dung dịch và C là thời gian phản ứng (phút).

Về mặt thống kê, giá trị p thấp ($< 0,05$) biểu thị ý nghĩa của một mô hình hoặc tham số. Do đó, trong việc giải thích kết quả kiểm định phương sai, người ta biết rằng các biến độc lập có giá trị $p < 0,05$ có hiệu quả đối với biểu hiện của mô hình. Trong khi, giá trị $p > 0,1$ chỉ ra rằng hệ số đó không có ý nghĩa (Seloglu & cs., 2024; Fdez-Sanromán & cs., 2023). Giá trị F của mô hình hồi qui là 2327,00 cho thấy mô hình có ý nghĩa ở mức $p = 0,000$ ($< 0,001$). Giá trị F thiếu phù hợp (Lack-of-Fit) là 4,99 và giá trị p liên quan là 0,171 ($> 0,05$) là không đáng kể do sai số thuần túy tương đối, do đó xác nhận tính hợp lệ của mô hình (Ghasemi & cs., 2020; Seloglu & cs., 2024; Fdez-Sanromán & cs., 2023). Vì vậy, mô hình bề mặt đáp ứng được phát triển trong nghiên cứu này để dự đoán độ chuyển hóa phenol được coi là đạt yêu cầu. Tuy nhiên, từ Bảng 3 có thể thấy rằng ảnh hưởng tương tác $B \cdot B$, $C \cdot C$, $A \cdot B$ và $A \cdot C$ là không có ý nghĩa, các số hạng còn lại trong Phương trình (5) đều có ý nghĩa ($p < 0,01$).

Các hiệu ứng kết hợp của nồng độ phenol ban đầu (A), pH dung dịch (B) và thời gian phản ứng (C) đối với D% được mô tả trong Hình 5. Các biểu đồ này có thể được hiểu là biểu diễn đồ họa của phương trình mô hình hồi quy được sử dụng để giải quyết các điều kiện tối ưu của các yếu tố và thường được áp dụng để chứng minh sự hiểu biết về các loại tương tác giữa các biến có thể được sử dụng để cải thiện độ chuyển hóa phenol (Seloglu & cs., 2024). Có thể thấy rằng sự gia tăng pH ban đầu của dung dịch (B) luôn làm giảm D%; ngược lại, D% luôn tăng khi kéo dài thời gian phản ứng (C). Tuy nhiên, D% có xu hướng biến đổi theo kiểu đường cong, lúc đầu giảm dần, sau đó tăng nhẹ, khi tăng nồng độ phenol ban đầu (A).



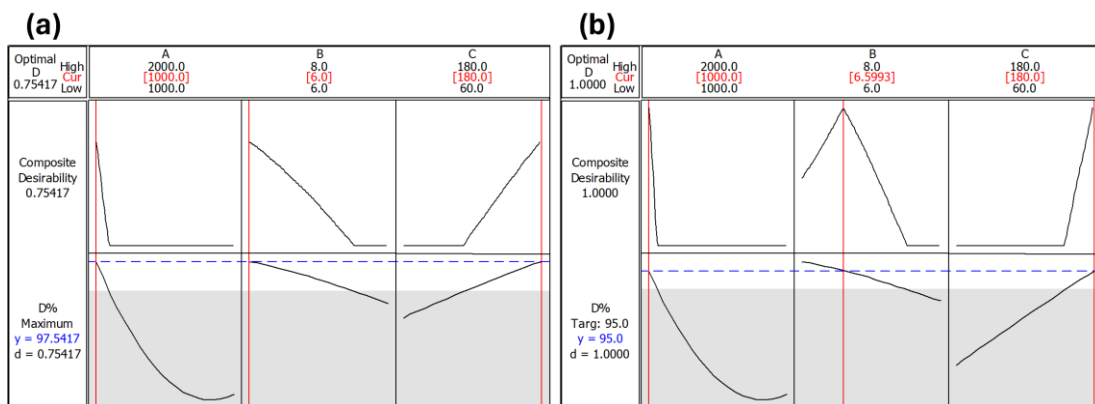
Hình 5. Biểu đồ bề mặt đáp ứng của D% với các số hạng tương tác: nồng độ phenol ban đầu (A), pH của dung dịch (B) và thời gian phản ứng (C)

Mục tiêu chính của tối ưu hóa là xác định các giá trị tối ưu của các biến độc lập. Hàm mong muốn là một phương pháp phổ biến được sử dụng để đánh giá bề mặt đáp ứng tối ưu hóa. Các giá trị dự đoán thu được từ đáp ứng được chuyển đổi thành một thang đo không thứ nguyên d . Hàm mong muốn nằm trong khoảng từ $d = 0$ đến $d = 1$, với 0 biểu thị các giá trị đáp ứng không thể chấp nhận được và 1 phản ánh một đáp ứng hoàn toàn mong muốn (Alhajabdalla & cs., 2021). Quá trình tối ưu hóa cho thấy giá trị D% cực đại là 97,54% được dự đoán bởi phần mềm Minitab (v. 16) cho ba thông số quá trình tìm thấy lần lượt là 1000 (mg/L), 6 và 180 (phút) tương ứng với nồng độ phenol ban đầu, pH và thời gian phản ứng. Tuy nhiên, giá trị mong muốn $d = 0,75417$ chỉ ra một đáp ứng chưa thỏa mãn (Hình 6a). Bằng cách nhắm mục tiêu đạt được độ chuyển hóa phenol là 95%. Kết quả tối ưu hóa được thể hiện trong Hình 6b cho thấy giá trị mong muốn $d = 1,0000$ chỉ ra một đáp ứng hoàn toàn thỏa mãn. Giá trị cực đại cục bộ tốt nhất được tìm thấy ở nồng độ phenol ban đầu là 1000 mg/L, pH ban đầu của dung dịch là 6,6 và thời gian phản ứng là 180 phút. Ở các điều kiện này, thực nghiệm cho thấy giá trị D% đạt được ($95,5 \pm 1,0$)%. Kết quả thu được bằng thực nghiệm, trong cùng điều kiện, gần giống với kết quả dự đoán của phần mềm, điều đó khẳng định độ tin cậy của mô hình.

Bảng 3. Kết quả phân tích phương sai của mô hình hồi quy Box-Behnken đối với D%

Nguồn	Hệ số	F-value	p-value	Ghi chú
Regression		2327,00	0,000	Có ý nghĩa
Linear		461,25	0,000	Có ý nghĩa
Constant	371,585		0,000	Có ý nghĩa
A	-0,183	1126,36	0,000	Có ý nghĩa
B	-22,926	28,83	0,003	Có ý nghĩa
C	-0,778	355,66	0,000	Có ý nghĩa
Square		615,06	0,000	Có ý nghĩa
A*A	5,01013E-05	1793,84	0,000	Có ý nghĩa
B*B	-0,751	6,45	0,052	Không có ý nghĩa
C*C	-1,08509E-04	1,74	0,244	Không có ý nghĩa
Interaction		356,93	0,000	Có ý nghĩa
A*B	0,000265	0,22	0,661	Không có ý nghĩa

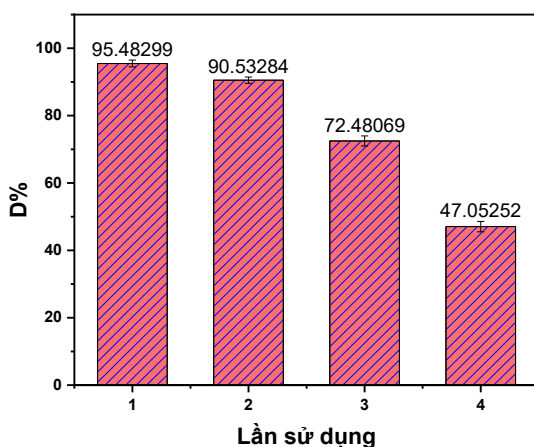
A*C	-8,33846E-06	0,78	0,419	Không có ý nghĩa
B*C	0,155	1069,79	0,000	Có ý nghĩa
Lack-of-Fit		4,99	0.171	Không có ý nghĩa
R^2	0,9998			
R^2 pred.	0,9966			
R^2 adj.	0,9993			



Hình 6. Tối ưu hóa các thông số cho độ chuyển hóa phenol bởi H_2O_2 trên Cu/diatomite: a) D% đạt giá trị cực đại, b) D% nhắm mục tiêu 95%

3.3. Tái sử dụng chất xúc tác

Khả năng tái sử dụng là một yếu tố quan trọng đối với chất xúc tác dị thể. Các thí nghiệm về việc sử dụng chất xúc tác lặp lại đã được thực hiện. Sau khi loại bỏ phenol, chất xúc tác được sử dụng trong thí nghiệm đã được rửa bằng nước cất, sấy khô để tái sử dụng. Các thí nghiệm được tiến hành bốn lần trong điều kiện tối ưu đã được xác định ở trên. Kết quả được thể hiện trong Hình 7. Có thể nhận thấy rằng độ chuyển hóa phenol chỉ giảm nhẹ sau lần tái chế thứ hai (từ 95,5% xuống còn 90,5%), sau đó, giảm mạnh, và độ chuyển hóa chỉ đạt được 47,1% ở chu kỳ tái sử dụng thứ tư. Sự suy giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu, đặc biệt là ở lần tái sử dụng thứ tư, có thể là do các kim loại trong chất xúc tác bị rửa trôi sau mỗi chu kỳ thí nghiệm bởi môi trường acid được tạo ra sau phản ứng (xem Hình 3b).



Hình 7. Độ chuyển hóa phenol sau bốn lần tái sử dụng Cu/diatomite
(Điều kiện thực nghiệm: liều lượng chất xúc tác 1,0 g/L; nồng độ H_2O_2 6,6 g/L; nhiệt độ phản ứng 50 °C; pH ban đầu của dung dịch là 6,6 và thời gian phản ứng là 180 phút. Mỗi thí nghiệm được lặp lại ba lần)

4. Kết luận

Trong bài báo này, phương pháp thiết kế Box-Behnken đã được áp dụng để mô hình hóa và tối ưu hóa độ chuyển hóa phenol sử dụng tác nhân oxy hóa H_2O_2 trên xúc tác Cu/diatomite. Composite Cu/diatomite chứa hàm lượng nguyên tố Cu khoảng 0,91% (về khối lượng) và diện tích bề mặt riêng 44,7 m^2/g . Xúc tác Cu/diatomite chỉ hoạt động hiệu quả trong môi trường acid hoặc trung tính. Việc phát triển mô hình toán học và tối ưu hóa độ chuyển hóa phenol bằng thiết kế thí nghiệm thống kê tỏ ra là một công cụ hữu ích để dự đoán và hiểu rõ các hiệu ứng tương tác giữa các biến số quá trình bằng phương pháp BBD. Phân tích phương sai (ANOVA) cho thấy mô hình đạt yêu cầu với giá trị R^2 (đã hiệu chỉnh) là 0,9993. Mô hình được xây dựng có giá trị p là 0,000 ($< 0,001$), cho thấy mô hình có ý nghĩa thống kê. Mô hình tối ưu hóa đã đề xuất các giá trị tối ưu của ba biến số quá trình được chọn là nồng độ phenol ban đầu 1000 mg/L, pH ban đầu của dung dịch là 6,6 và thời gian phản ứng là 180 phút, để đạt được độ chuyển hóa phenol là 95%. Kết quả thu được từ thực nghiệm (95,5%) tương tự với giá trị D% dự đoán của mô hình. Các kết quả tái sử dụng cho thấy Cu/diatomite có thể được sử dụng hiệu quả trong việc loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ trong dung dịch nước bởi hệ phản ứng H_2O_2 /xúc tác.

Tài liệu tham khảo

- Alhajabdalla, M., Mahmoud, H., Nasser, M. S., Hussein, I. A., Ahmed, R., & Karami, H. (2021). Application of response surface methodology and Box–Behnken design for the optimization of the stability of fibrous dispersion used in drilling and completion operations. *ACS omega*, 6(4), 2513–2525. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04272>
- Aliemeke, B. N. G., & Oladeinde, M. H. (2020). Box-Behnken Design Optimization of Sand Casting Process Parameters. *International Journal of Engineering Technologies-IJET*, 6(2), 25–36. <https://doi.org/10.19072/ijet.714473>
- Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
- Box, G. E. P., & Behnken, D. W. (1960). Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, 2(4). <https://doi.org/10.2307/1266454>
- Brown, P. L., & Ekberg, C. (2016). *Hydrolysis of Metal Ions*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527656189>
- Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Sogut, E. G., & Alacabey, I. (2011). Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.058>
- Cui, K. P., He, Y. Y., Xu, K. J., Zhang, Y., Chen, C. B., Xu, Z. J., & Chen, X. (2022). Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Cu-Doped MIL-101(Fe) Loaded Diatomite Heterogeneous Fenton Catalyst. *Nanomaterials*, vol. 12(5), 811. <https://doi.org/10.3390/nano12050811>
- Chen, W., Zeng, M., & Yang, J. (2023). Preparation of Fenton Catalysts for Water Treatment. *Catalysts*, 13(11). <https://doi.org/10.3390/catal13111407>
- Dai, D., Liang, H., He, D., Potgieter, H., & Li, M. (2021). Mn-doped Fe_2O_3 /diatomite granular composite as an efficient Fenton catalyst for rapid degradation of an organic dye in solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 97, 329–339. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05452-3>
- Dam, X. T., Cung, D. D., Nguyen, N., Pham, T. T., Thai, H., Nguyen, P. H., & Nguyen, T. C. (2025). Optimizing the preparation of nanoemulsions based on sachal inchi (*Plukentia volubilis* L.) seed oil by response surface methodology. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 63(4), 768–779. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/19437>

- Fdez, S., Rosale, A., Pazos, E., & Sanromán, M. (2023). One-pot synthesis of bimetallic Fe–Cu metal–organic frameworks composite for the elimination of organic pollutants via peroxymonosulphate activation. *Environmental Science and Pollution Research*, 32(16), 10592–10607. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30026-5>
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., da, S. E. G. P., Portugal, L. A., dos, R. P. S., Souza, A. S., & dos, S. W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597(2), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
- Ghasemi, S. M., Ghaderpoori, M., Moradi, M., Taghavi, M., & Karimyan, K. (2020). Application of Box–Behnken design for optimization of malachite green removal from aqueous solutions by modified barley straw. *Global NEST Journal*, 22(3), 390–399. <https://doi.org/10.30955/gnj.003089>
- Hussain, S., Aneggi, E., & Go, D. (2021). Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2405–2424. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z>
- Huỳnh, T. D., & Phạm, Đ. D. (2025). Tổng hợp Cu/diatomite và đánh giá hoạt tính xúc tác oxy hóa phenol trong dung dịch nước của vật liệu. *Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên*, tập 134, số 1A, trang 123–134. <https://doi.org/10.26459/hueunijns.v134i1A.7647>
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207–219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- Liu, Y., Zhang, J., Sheng, X., Li, N., & Ping, Q. (2020). Adsorption and Release Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Studies of Hymexazol onto Diatomite. *ACS Omega*, 5, 29504–29512. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04449>
- Odabasi, S. U., & Buyukgungor, H. (2024). Comparative study of degradation of pharmaceutical and personal care products in wastewater by advanced oxidation processes: Fenton, UV/H₂O₂, UV/TiO₂. *UV/TiO₂. CLEAN – Soil, Air, Water*, 52(2). <https://doi.org/10.1002/clen.202300204>
- Salem-Gaballah, S. M., Fouad, M. K., Barakat, F. I., & Abdelfatah, A. (2024). A Novel Treatment of Phenolic Wastewater Using Recyclable Rubbery Carrier for Heterogeneous Fenton's Process. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67, 353–359. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2023.227999.8395>
- Seloglu, M., Orhan, R., Selen, V., & Dursun, G. (2024). Analysis of Photocatalytic Degradation of Phenol by Zinc Oxide Using Response Surface Methodology. *ChemistryOpen*, 13(6). <https://doi.org/10.1002/open.202300238>