XỬ LÝ SYNOZOL BRILLIANT BLUE BẰNG QUÁ TRÌNH KIỂU FENTON HÓA BỞI XÚC TÁC DỊ THỂ CeO_2 MANG TRÊN SiO_2

HETEROGENEOUS FENTON-LIKE CATALYTIC DEGRADATION OF SYNOZOL BRILLIANT BLUE OVER CeO_2/SiO_2

Nguyễn Thị Hồng Ngọc[1], Đàm Thị Huyền[1], Nguyễn Xuân Khải[1], Nguyễn Trần Kiều Diễm[1], Phạm Duy Dương[1], Trần Văn Chinh[2], Nguyễn Thị Hoài Phương[3], Phạm Thị Mai Hương[1], Nguyễn Mạnh Hà[1,*]

DOI: http://doi.org/10.57001/huih5804.2025.154

TÓM TẮT

Quá trình oxy hóa Fenton dị thể phân hủy thuốc nhuộm Synozol Brilliant Blue (SBB) được thực hiện bởi xúc tác chứa Ceri(IV) Oxide trên nền chất mang Silic dioxit (CeO_2/SiO_2). Xúc tác Ceri(IV) Oxide được điều chế từ $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, cùng với chất mang là SiO_2 được điều chế từ tro trấu. Tính chất đặc trưng của xúc tác được xác định bởi phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử đặc trưng cấu trúc tế vi (SEM), diện tích bề mặt riêng (BET) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Kết quả thực nghiệm cho thấy, xúc tác CeO_2/SiO_2 phân hủy Synozol Brilliant Blue lên đến 94,5% trong thời gian 60 phút với các điều kiện thích hợp: lượng xúc tác 0,7g/50mL; pH 2-3; tỉ lệ thể tích H_2O_2 30% 0,5mL/50mL.Nghiên cứu này chứng minh tiềm năng của CeO_2/SiO_2 như một chất xúc tác hiệu quả và bền vững để xử lý nước thải bị ô nhiễm thuốc nhuộm.

Từ khóa: *Fenton, Synozol Brilliant Blue, CeO_2/SiO_2.*

ABSTRACT

The heterogeneous Fenton-like oxidation of Synozol Brilliant Blue (SBB) dye was carried out using a CeO_2/SiO_2 catalyst, in which cerium (IV) oxide (CeO_2) was supported on a silica matrix derived from rice husk ash. The CeO_2 phase was synthesized from cerium (III) nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$). The physicochemical properties of the catalyst were systematically characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The catalytic performance was evaluated through the degradation of SBB under Fenton-like conditions. The results demonstrated that the CeO_2/SiO_2 catalyst achieved up to 94.5% dye removal efficiency within 60 minutes under optimized conditions: catalyst loading of 0.7g per 50mL of dye solution, pH 2-3, and a 30% H_2O_2 volume ratio of 0.5mL per 50mL. These findings highlight the potential of CeO_2/SiO_2 as an efficient and sustainable catalyst for the treatment of dye-contaminated wastewater.

Keywords*: Fenton, Synozol Brilliant Blue, CeO_2/SiO_2.*

[1]Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

[2]Viện Hóa học - Vật liệu, Viện khoa học và Công nghệ quân sự

[3]Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

[*]Email: nguyenmanhha@haui.edu.vn

Ngày nhận bài: 19/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. MỞ ĐẦU

Phản ứng Fenton và kiểu Fenton là một phản ứng oxy hóa nâng cao, phân hủy hiệu quả các chất hữu cơ bằng cách tạo ra gốc hydroxyl, vốn có khả năng oxy hóa mạnh nhất trong các loại gốc có oxy hoạt động [1]. Quá trình Fenton được áp dụng để xử lý các loại nước thải ô nhiễm có chứa các hợp chất hữu cơ bền vững, không hoặc khó bị phân hủy sinh học [2]. Kỹ thuật Fenton đồng thể vẫn còn hạn chế như không tái sử dụng được xúc tác, tạo ra một lượng bùn lớn sau xử lý, dễ bị ảnh hưởng của các ion

lạ,… Phản ứng giống Fenton di thể đã thu hút được sự chú ý rộng rãi vì độ ổn định hóa học cao và phạm vi pH làm việc rộng hơn như quy trình kiểu Fenton dựa trên MnO_2 và CeO_2 [3, 4].

Xeri là nguyên tố đất hiếm phổ biến nhất, với cấu trúc electron độc đáo là [Xe] $4f^15d^16s^2$, cho phép loại bỏ ba electron tạo thành trạng thái ôxi hóa xeri (III) với cấu trúc electron [Xe] $4f^1$, cũng như mất tất cả các electron lớp ngoài tạo thành trạng thái oxi hóa xeri (IV) [5]. Đối với xeri (CeO_2), người ta thấy rằng bề mặt xeri chứa các chỗ khuyết oxy, khiến các electron ngoài giảm gần Ce^{4+} tạo thành Ce^{3+} [6]. Sự cùng tồn tại của Ce^{3+} và Ce^{4+} tạo nên hệ thống chu trình oxy hóa khử giống Fenton, tham gia vào quá trình truyền electron của phản ứng oxy hóa khử [7]. Các chỗ khuyết oxy dồi dào và thế oxy hóa khử thấp thúc đẩy hiệu suất cao trong các ứng dụng oxy hóa xúc tác của nó [8]. Đặc biệt, ứng dụng của CeO_2 gần đây đã được mở rộng sang xử lý nước thải như một chất xúc tác giống Fenton không đồng nhất [4, 9-13].

Các chất xúc tác kim loại ở dạng nano có xu hướng kết tụ và khó phân tán do năng lượng bề mặt lớn dẫn đến giảm hoạt động và độ ổn định của chất xúc tác [14]. Việc mang các hạt có hoạt tính trên chất mang có diện tích bề mặt xốp cao là một giải pháp tuyệt vời để giảm sự kết tụ. Chất mang silica vô định hình có một số lợi ích như diện tích bề mặt cao (trên $200m^2/g$), độ ổn định cao, không hoạt động hóa học, không cháy và cấu trúc lỗ trung bình [15]. Do đó, chất xúc tác có thể được tái sinh bằng phương pháp nhiệt. Hơn nữa, trấu là một loại sinh khối phổ biến ở Việt Nam, có thể là nguồn silica thông qua quá trình chiết xuất sol-gel đơn giản [16]. Do đó, việc ứng dụng silica từ trấu làm chất mang thuốc thử Fenton đã thu hút được sự chú ý lớn gần đây [17, 18-20].

Trong nghiên cứu này, chất xúc tác CeO_2 được mang trên SiO_2 (CeO_2/SiO_2) đã được tổng hợp và sử dụng cho quá trình Fenton để phân hủy thuốc nhuộm Synozol Brilliant Blue. Các đặc tính của chất xúc tác tổng hợp được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng (EDS), hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), diện tích bề mặt riêng Brunauer Emmett-Teller (SBET) và đường đẳng nhiệt hấp phụ- nhả hấp phụ. Hoạt tính xúc tác được nghiên cứu thông qua phản ứng phân hủy Synozol Brilliant Blue. Các điều kiện hoạt động tối ưu trong quá trình phân hủy Synozol Brilliant Blue cũng được xác định.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng $Ce(NO_3)_3.6H_2O \geq 99,5\%$, HCl ≥ 36%, $H_2O_2 \geq 30\%$, $NH_3 \geq 25\%$, Synozol Brilliant Blue có nguồn gốc từ Trung Quốc. Nước cất sử dụng tại phòng thí nghiệm Khoa Công nghệ Hóa - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

2.2. Điều chế xúc tác CeO_2/SiO_2

SiO_2 được điều chế từ tro trấu theo qui trình [20].

Vật liệu CeO_2/SiO_2 được điều chế bằng phương pháp kết tủa theo các bước như sau:

Cân 0,531g $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ vào cốc thủy tinh 100mL và thêm 1mL HNO_3 65%. Hoà tan $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ bằng 20mL nước cất. Dung dịch thu được gọi là dung dịch Ce.

Cân 4g SiO_2 phân tán đều trong 20mL nước cất. Chuyển dung dịch Ce vào dung dịch SiO2, khuấy đều trong 30 phút. Điều chỉnh pH của dung dịch bằng cách nhỏ từ từ dung dịch NH_3 2M vào hỗn hợp dung dịch cho đến khi pH = 11. Khuấy đều hỗn hợp trong vòng 60 phút sau khi kết thúc quá trình thêm NH_3. Lọc tách lấy kết tủa, rửa sạch kết tủa bằng nước cất 5 lần (mỗi lần 20mL nước cất). Sấy khô chất rắn ở 100°C trong 4 giờ. Sau đó, tiếp tục nung chất rắn ở 500°C trong 4 giờ thu được xúc tác CeO_2/SiO_2.

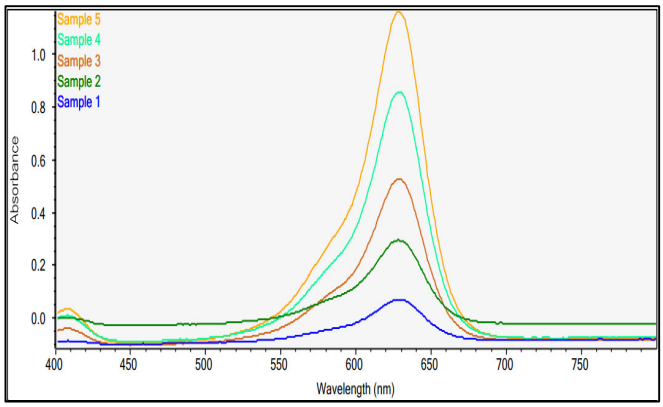
2.3. Đặc trưng tính chất xúc tác

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp N_2 theo BET, trên thiết bị TRISTAR II PLUS (hãng Micromeritics). Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), được thực hiện trên máy D8 Advance (Bruker - Đức) với góc quét 2θ từ 10 đến 80°, với bức xạ Kλ của anot Cu có λ = 0,154056nm, tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hình thái cấu trúc tế vi của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp SEM trên thiết bị Field Emission Scaning Electron S-4800 (hãng Hitachisdz - Nhật Bản), tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương. Phổ FTIR được đo trên máy FT/IR-6600 (hãng Jasco - Nhật Bản) tại Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.

2.4. Quá trình phân hủy Synozol Brilliant Blue

Quá trình phân hủy SBB bởi xúc tác CeO_2/SiO_2 được thực hiện ở nhiệt độ phòng, khuấy từ với tốc độ 600 vòng/phút. Các chất được cho vào cốc thủy tinh dung tích 250mL chứa 50mL dung dịch SBB nồng độ 35mg/L, thời gian phản ứng bắt đầu được tính từ khi bổ sung H_2O_2. Các yếu tổ ảnh hưởng được khảo sát bao gồm: Lượng xúc tác 0,2 - 1,1g/50mL; pH 2-7; thể tích H_2O_2 (30%) 0,1 - 2mL/50mL; thời gian xử lý được thực hiện để xác định các điều kiện thích hợp cho việc phân hủy SBB, mẫu được lấy ra theo các mốc thời gian 5 - 90 phút, đem ly tâm, sau đó đo mật độ quang của dung dịch trên máy Thermo Fisher Scientific ở bước sóng 628 nm, tại Khoa Công nghệ Hóa,

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội. Đường chuẩn định lượng SBB được xây dựng trong khoảng nồng độ 1, 2, 4, 6, 8mg/L, hình ảnh quét UV-VIS các dải nồng độ được thể hiện trong hình 1.



Hình 1. Phổ UV-VIS của đường chuẩn định lượng SBB

Hiệu suất phân hủy (H %) SBB theo công thức:

$$H(\%)=\frac{C_o-C_t}{C_o}\times 100$$

Trong đó:

C_o: nồng độ SBB ban đầu khi chưa xử lý (mg/L).

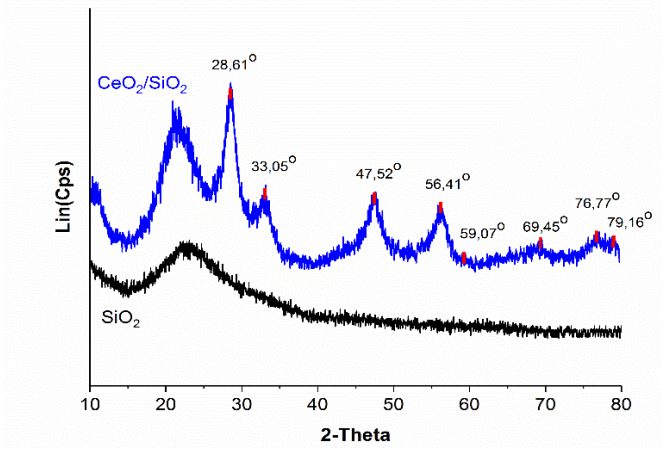
C_t: nồng độ SBB còn lại sau thời gian t (mg/L).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất của vật liệu

3.1.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Để xác định thành phần pha của vật liệu, SiO_2 và CeO_2/SiO_2 được phân tích bởi phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả phổ XRD của SiO_2 và mẫu xúc tác CeO_2/SiO_2 được trình bày trên hình 2. Có thể thấy, giản đồ XRD của SiO_2 có một peak nhiễu xạ có chân khá rộng ở góc quét 2θ từ 16 - 28°, điều này khẳng định SiO_2 có cấu trúc vô định hình.

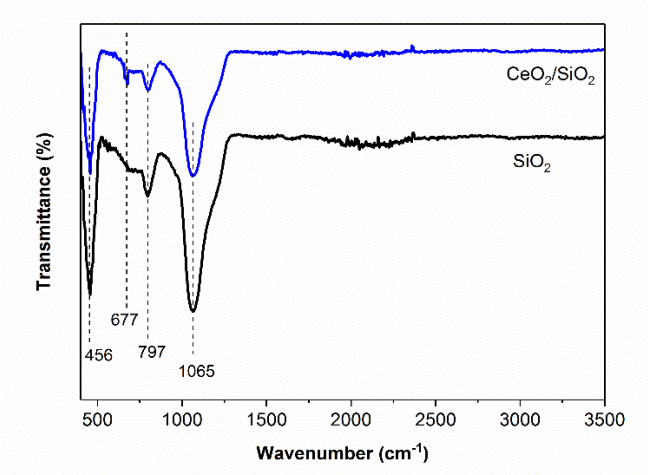


Hình 2. Giản đồ XRD của CeO_2/SiO_2

Ngoài ra, trên giản đồ XRD của vật liệu CeO_2/SiO_2 xuất hiện các pic tại các vị trí tương ứng với (góc quét 2θ) 28,61°; 33,05°; 47,52°; 56,41°; 59,07°; 69,45°; 76,77° và 79,16°. Đây là các pic đặc trưng cho sự tồn tại của CeO_2 tương đồng với nghiên cứu của Oman Zuas và các cộng sự [21]. Như vậy, có thể khẳng định sự tồn tại cấu trúc tinh thể của CeO_2 trên SiO_2.

3.1.2. Phổ hồng ngoại

Để chứng minh sự có mặt của CeO_2 đã được gắn thành công lên SiO_2, vật liệu CeO_2/SiO_2 được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi (FTIR). Phổ hồng ngoại của SiO_2 và CeO_2/SiO_2 được thể hiện trong hình 3. Quan sát phổ hồng ngoại của mẫu SiO_2 và mẫu xúc tác CeO_2/SiO_2, cho thấy đều có sự xuất hiện của các peak đặc trưng của các nhóm chức có trong vật liệu. Các peak có số sóng 1065cm^{-1} và 797cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động kéo dài không đối xứng và đối xứng của liên kết Si-O-Si trong cấu trúc chất mang SiO_2. Mặt khác, peak có số sóng 456cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của Si-O [22]. Sự xuất hiện peak ở số sóng 677cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Ce-O trên vật liệu CeO_2/SiO_2, trong khi đó trên chất mang SiO_2 không có peak ở số sóng này [23]. Điều đó, khẳng định sự tổng hợp thành công đã đưa được CeO_2 lên trên chất mang là SiO_2.



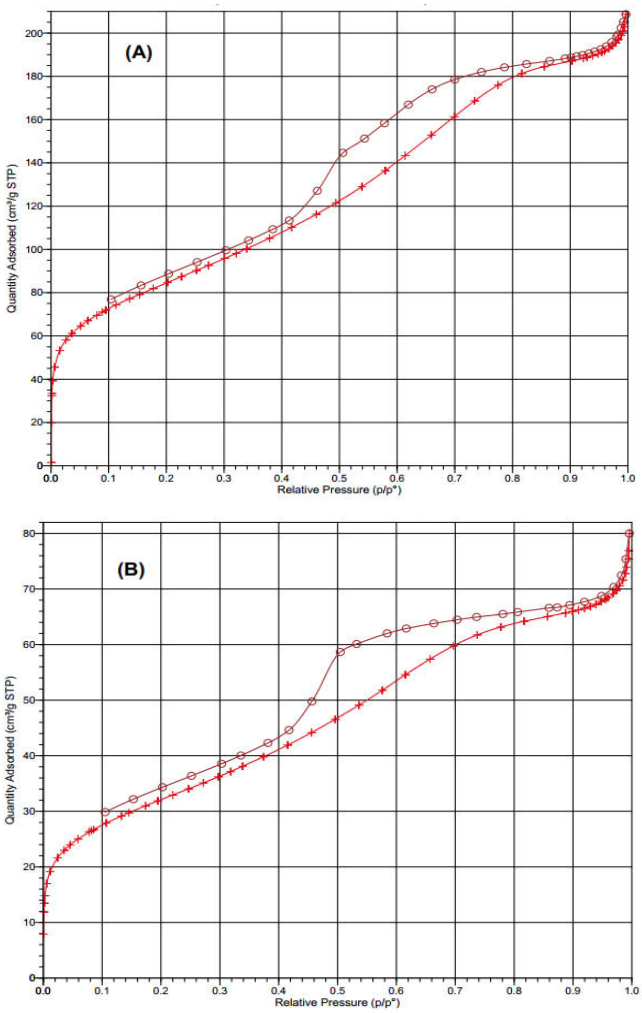
Hình 3. Phổ hồng ngoại của SiO_2 và CeO_2/SiO_2

3.1.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ BET

Quan sát giản đồ hấp phụ- giải hấp N_2 của SiO_2 và xúc tác CeO_2/SiO_2 (hình 4) cho thấy, xuất hiện vòng trễ ở khoảng áp suất tương đối p/p_0 từ 0,4 đến 1,0 giá trị này đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, cụ thể kích thước mao quản của SiO_2 và của xúc tác tương ứng từ 4,23nm và 3,89nm.

Các thông số bề mặt của vật liệu được trình bày trong bảng 1. Từ kết quả bảng 1, cho thấy sau khi cố định CeO_2,

diện tích bề mặt riêng giảm từ 299,677m^2/g (SiO_2) xuống 235,400m^2/g (CeO_2/SiO_2). Tương ứng, đường kính lỗ trung bình của SiO_2 (4,23nm) lớn hơn so với CeO_2/SiO_2 (3,89nm). Tương tự, tổng thể tích lỗ xốp cũng giảm từ 1,13cm^3/g (SiO_2) xuống 0,95cm^3/g (CeO_2/SiO_2). Nguyên nhân có thể là do sự phát triển của các hạt nano CeO_2 trên bề mặt SiO_2, một phần làm che lấp các lỗ xốp của SiO_2. Tuy nhiên, vật liệu tổng hợp CeO_2/SiO_2 thu được vẫn giữ được diện tích bề mặt lớn và độ xốp phát triển tốt, góp phần nâng cao hiệu quả xúc tác.



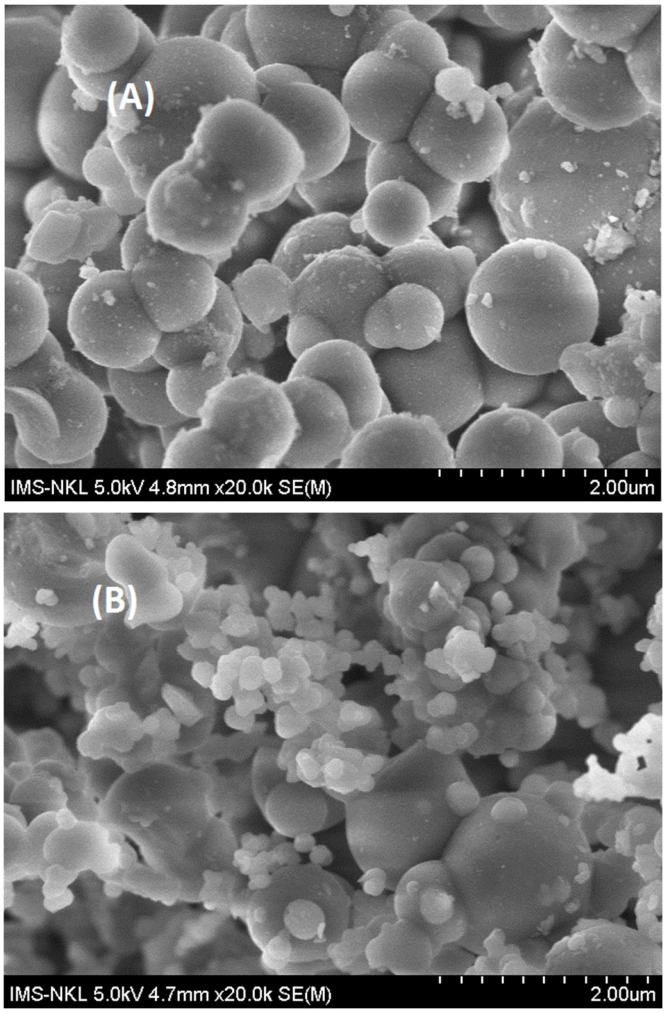
Hình 4. Giản đồ hấp phụ-giải hấp N_2: (A) SiO_2, (B) CeO_2/SiO_2

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp, kích thước mao quản trung bình của chất mang SiO_2 và CeO_2/SiO_2 bằng phương pháp hấp phụ-nhả hấp theo BET

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Thể tích lỗ xốp trung bình (cm^3/g)	Kích thước mao quản (nm)
SiO_2	299,677	1,13	4,23
CeO_2/SiO_2	235,400	0,95	3,89

3.1.4. Đặc trưng cấu trúc tế vi SEM

Để quan sát rõ hơn về hình thái của vật liệu, SiO_2 và CeO_2/SiO_2 được phân tích bởi kính hiển vi điện tử quét. Kết quả đặc trưng cấu trúc tế vi SEM của xúc tác CeO_2/SiO_2 được thể hiện trong hình 5. Từ hình ảnh có thể thấy, mẫu SiO_2 tổng hợp được bao gồm các hạt dạng hình cầu tương đối đồng đều có kích thước hạt < 500nm (hình 5(A)). Hình 5(B) cho thấy, các hạt CeO_2 có kích thước (< 150nm) nhỏ hơn kích thước hạt của SiO_2 được gắn lên trên bề mặt của chất mang SiO_2.



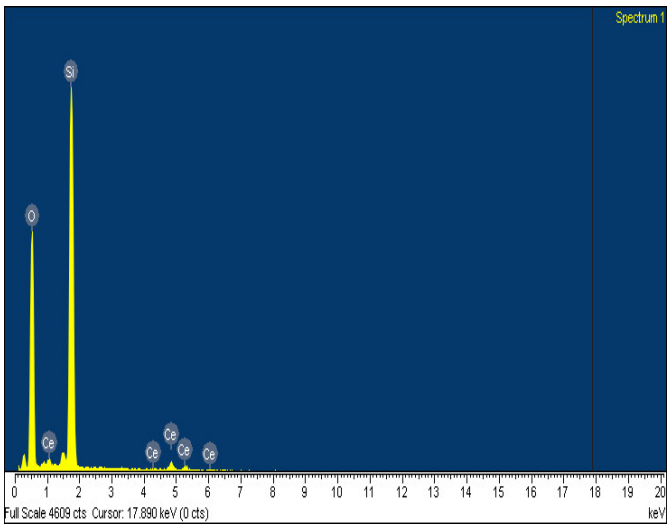
Hình 5. Ảnh SEM của SiO_2 (A), CeO_2/SiO_2 (B)

3.1.5. Thành phần của vật liệu

Thành phần hóa học của vật liệu được đặc trưng bởi phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Từ giản đồ hình 6 cho thấy, vật liệu CeO_2/SiO_2 tổng hợp xuất hiện các peak đặc trưng xác nhận sự có mặt của các nguyên tố Si, O, Ce và thành phần các nguyên tố lần lượt chiếm 32,34%; 63,76% và 3,90% về khối lượng (bảng 2). Hàm lượng % khối lượng nguyên tố Ce khá tương đồng so với % khối lượng nguyên tố Ce theo lý thuyết là 4%.

Bảng 2. Thành phần hóa học của vật liệu CeO_2/SiO_2 được phân tích bởi EDX

Thành phần	Tỉ lệ khối lượng (%)
O	63,76
Si	32,34
Ce	3,90

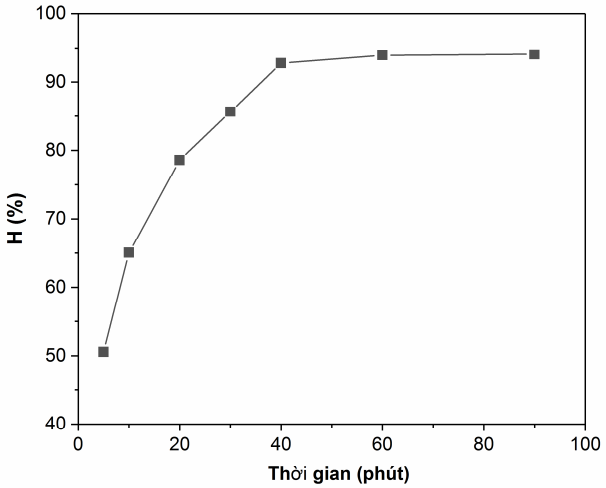


Hình 6. Phổ EDX của vật liệu CeO_2/SiO_2

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng phân hủy Synozol Brilliant Blue

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian

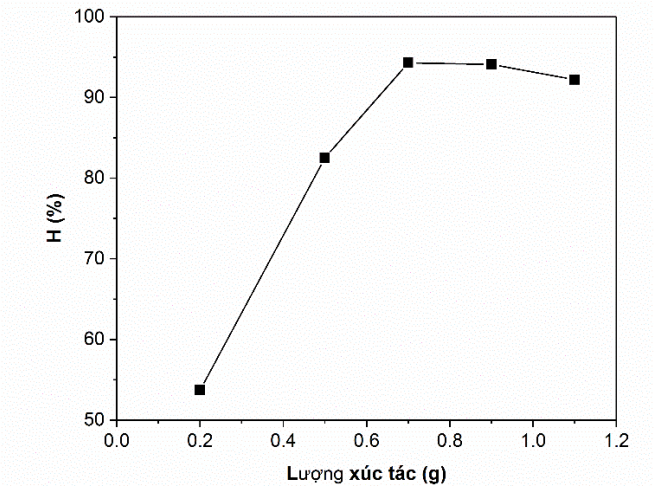
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phân hủy SBB được trình bày trên hình 7. Từ kết quả cho thấy, hiệu suất phản ứng tăng nhanh từ khoảng 50,65% sau 5 phút đến khoảng 93,91% sau 60 phút phản ứng, và đến 90 phút, hiệu suất phân hủy SBB gần như không thay đổi. Như vậy, thời gian phản ứng thích hợp được chọn để phân hủy SBB trong các nghiên cứu tiếp theo là 60 phút.



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy SBB

3.2.2. Ảnh hưởng của lượng xúc tác CeO_2/SiO_2

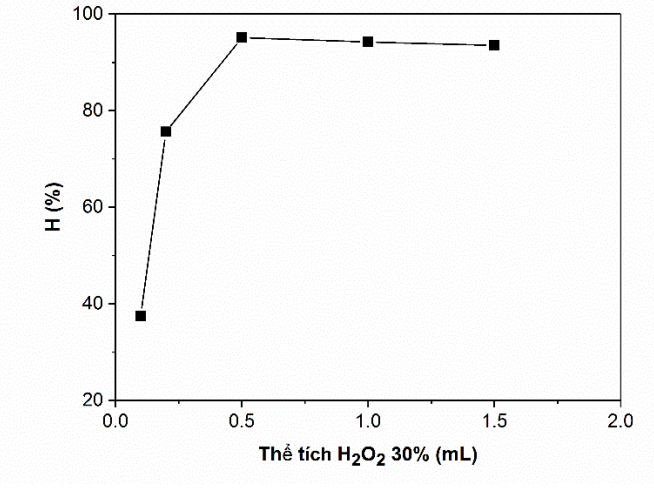
Kết quả của ảnh hưởng lượng xúc tác CeO_2/SiO_2 được thể hiện trên hình 8. Từ kết quả cho thấy, khi gia tăng lượng xúc tác xử lý dẫn đến hiệu quả xử lý SBB tăng lên, thể hiện qua giá trị hiệu suất phân hủy (H%) tăng và đạt cao nhất tại tỷ lệ xúc tác ở 0,7g/50mL, đạt 94,35%. Tuy nhiên, khi gia tăng thêm lượng xúc tác, hiệu suất quá trình xử lý không tăng. Cụ thể, hiệu suất giảm nhẹ còn 93,1% tương ứng với lượng xúc tác là 1,1g/50mL. Từ các kết quả trên, lượng chất xúc tác được chọn thích hợp là 0,7g/50mL cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 8. Ảnh hưởng của lượng xúc tác đến hiệu suất phân hủy SBB

3.2.3. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hiệu suất xử lý SBB được thể hiện trên hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hiệu suất phân hủy SBB

Từ kết quả cho thấy, khi tỷ lệ H_2O_2 (30%) tăng, hiệu suất phân hủy tăng. Cụ thể, khi tỷ lệ H_2O_2 là 0,1mL/50mL thì hiệu suất xử lý SBB đạt khoảng 37,4%. Sau đó, hiệu suất tăng lên khi thể tích H_2O_2 tăng và đạt cao nhất với hiệu

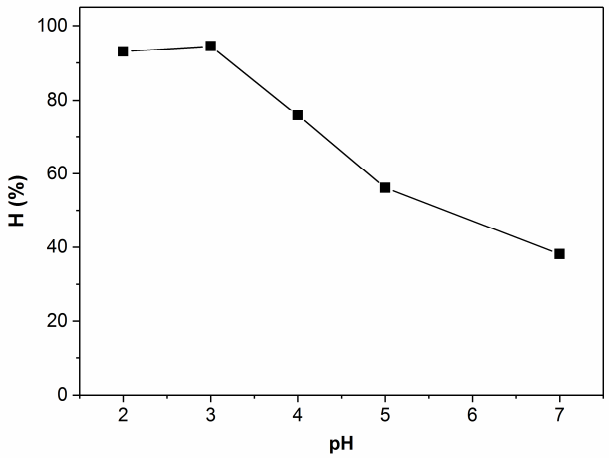
suất 95,1% ở tỷ lệ 0,5mL/50mL. Nguyên nhân, do sự tăng nồng độ H_2O_2 dẫn đến gia tăng các gốc tự do *OH và làm tăng hiệu suất của quá trình phân hủy SBB tăng. Tuy nhiên, khi lượng H_2O_2 khi dư thừa dẫn đến sẽ tạo ra gốc *OOH theo phản ứng [24].

$H_2O_2 + *OH \rightarrow H_2O + HOO*$

Tính oxy hóa của gốc *OOH yếu hơn so với gốc *OH, dẫn đến sự giảm nhẹ hiệu suất xử lý SBB. Như vậy, tỷ lệ H_2O_2 thích hợp được chọn là 0,5mL/50mL.

3.2.4. Ảnh hưởng của pH

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy SBB được trình bày trên hình 10.



Hình 10. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy SBB

Kết quả cho thấy, ở khoảng pH 2-3 hiệu suất phân hủy SBB có giá trị ổn định từ 93,1 - 94,5% và đạt hiệu suất cao nhất tại pH = 3. Tuy nhiên ở pH > 3, hiệu suất phân hủy SBB giảm mạnh. Điều này, có thể giải thích rằng trong môi trường pH bắt đầu lớn hơn 3, các ion Ce^{3+}, Ce^{4+} bị thủy phân tạo thành phức hydroxo làm giảm khả năng tạo gốc *OH [25]. Như vậy, pH 2-3 thích hợp cho quá trình phân hủy SBB.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CeO_2/SiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa từ tiền chất $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ trên chất mang SiO_2. Vật liệu có diện tích bề mặt riêng đạt 235,400m^2/g và kích thước mao quản thuộc loại trung bình. Vật liệu được sử dụng làm xúc tác cho quá trình Fenton hóa phân hủy Synozol Brilliant Blue với các điều kiện thích hợp: lượng xúc tác 0,7g/50mL dung dịch SBB; pH 2-3; tỉ lệ thể tích H_2O_2 30%/50mL dung dịch SBB = 0,5mL; thời gian phân hủy là 60 phút với hiệu suất đạt 94,5%. Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng của CeO_2/SiO_2 làm xúc tác trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm hữu cơ.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi về kỹ thuật trong quá trình tổng hợp vật liệu và phân tích để hoàn thành nghiên cứu này. Những đóng góp này có ý nghĩa quan trọng đối với sự hoàn thiện của công trình nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Sies H, Jones DP, "Reactive oxygen species (ROS) as pleiotropic physiological signalling agents," *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 21(7): 363-83, 2020.

[2]. Neyens E, Baeyens J., "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *J Hazard Mater.*, 98(1-3):33-50, 2003.

[3]. H.W. Liang, H.Q. Sun, A. Patel, P. Shukla, Z.H. Zhu, S.B. Wang, "Excellent performance of mesoporous Co_3O_4/MnO_2 nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions," *Appl. Catal. B*, 127, 330-335, 2012.

[14]. P. Ji, L. Wang, F. Chen, J. Zhang, "Ce^{3+}-Centric Organic Pollutant Elimination by CeO_2 in the Presence of H_2O_2," *Chem Cat Chem,* 2, 1552-1554, 2010.

[5]. Chi R, Li ZJ, Peng C, et al., "Partitioning properties of rare earth ores in China," *Rare Metals,* 24(3): 205-09, 2005.

[6]. Li M, Niu H.J, Li Y, et al., "Synergetic regulation of CeO_2 modification and $(W_2O_7)^{2-}$ intercalation on NiFe-LDH for high-performance large-current seawater electrooxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023.

[7]. Boronat M, López-Ausens T, Corma A, "The acid–base and redox reactivity of CeO_2 nanoparticles: Influence of the Hubbard U term in DFT + U studies," *Surface Science,* 2016;648:212-19.

[8]. C.T. Campbell, C.H.F. Peden, "Chemistry. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces," *Science*, 309 (2005) 713-714.

[9]. W. Cai, F. Chen, X. Shen, L. Chen, J. Zhang, "Enhanced catalytic degradation of AO7 in the CeO_2-H_2O_2 system with Fe^{3+} doping," *Appl. Catal. B,* 101 (2010) 160-168.

[10]. L. Xu, L. Wang, "Magnetic Nanoscaled Fe_3O_4/CeO_2 Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-ChlorophenolClick to copy article link," *Environ. Sci. Technol.,* 46, 10145-10153, 2012

[11]. S.Y. Hao, J. Hou, P. Aprea, F. Pepe, "Mesoporous Cesingle bondPrsingle bondO solid solution with efficient photocatalytic activity under weak daylight irradiation," *Appl. Catal. B,* 160, 566-573, 2014.

[12]. T. Divya, N.K. Renuka, "Modulated heterogeneous Fenton-like activity of 'M' doped nanoceria systems (M = Cu, Fe, Zr, Dy, La): Influence of reduction potential of doped cations," *J. Mol. Catal. A-Chem.,* 408 (2015) 41-47, 2015.

[13]. Zang CJ, Zhang XS, Hu SY, et al., "The role of exposed facets in the Fenton-like reactivity of CeO_2 nanocrystal to the Orange II," *Applied Catalysis B-Environmental*, 216:106-13, 2017.

[14]. Li Z., Tang X., Liu K., Huang J., Xu Y., Peng Q., Ao M., "Synthesis of a MnO_2/Fe_3O_4/Diatomite Nanocomposite as an Efficient Heterogeneous Fenton-like Catalyst for Methylene Blue Degradation," *Beilstein J. Nanotechnol.,* 2018, 9, 1940-1950, 2018.

[15]. Graf C. S., "Amorphous," In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society: Atlanta, GA, 1-43, 2018.

[16], Kumar R. S., Vinjamur M., Mukhopadhyay M., "A Simple Process to Prepare Silica Aerogel Microparticles from Rice Husk Ash," *IJCEA*, 4, 321–325, 2013.

[17]. Vu A. T., Xuan T. N., Lee C. H. "Preparation of Mesoporous Fe_2O_3-SiO_2 Composite from Rice Husk as an Efficient Heterogeneous Fenton-like Catalyst for Degradation of Organic Dyes," *J. Water Process Eng.*, 28, 169-180, 2019.

[18]. Zhang Q., Wang Q., Wang S., "Efficient Heterogeneous Fenton-like Catalysis of Fe-Doped SAPO-44 Zeolite Synthesized from Bauxite and Rice Husk," *Chem. Phys. Lett.* 753, 137598, 2020.

[19]. Heo J. N., Do, J. Y., Son, N., Kim J., Kim Y. S., Hwang H., Kang M., "Rapid Removal of Methyl Orange by a UV Fentonlike Reaction Using Magnetically Recyclable Fe-Oxalate Complex Prepared with Rice Husk," *J. Ind. Eng. Chem.* 70, 372-379, 2019.

[20]. Nguyen Manh Ha, Nguyen Thi Huong, Ninh The Son, "Synthesis of the MnO_2-Fe_3O_4 catalyst support on amorphous silica: a new Fenton's reagent in the degradation of the reactive blue-19 in aqueous solution," *Journal of Environmental Science and Health, Part* A, 2023, 58:5, 506-514.

[21]. Oman Zuas, Haznan Abimanyu, Widayanti Wibowo, "Synthesis and characterization of nanostructured CeO_2 with dyes adsorption property," *Processing and Application of Ceramics* 8 (2014) 39-46, 2014.

[22]. Su Xunwen, Zhu Liqun, Li Weiping, Liu Huicong, Ye Hui, "The synthesis of monodispersed M-CeO_2/SiO_2 nanoparticles and formation of UV absorption coatings with them," *RSC Advances*, 10, 45544560, 2020. DOI: 10.1039/c9ra08975f.

[23]. E. Kumara, P. Selvarajanb, D. Muthurajc, "Synthesis and Characterization of CeO_2 Nanocrystals by Solvothermal Route," *Materials Research*, 16(2): 269-276, 2013.

[24. Mengfan Gao, Duoduo Zhang, Wenyun Li, Jiali Chang, Qingwen Lin, Dandan Xu, Hongzhu Ma, "Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000, 1-7. 2016.

[25]. D. Dai, H. Liang, D. He, H. Potgieter, M. Li., "Mn-doped Fe_2O_3/diatomite granular composite as an efficient Fenton catalyst for rapid degradation of an organic dye in solution," *J. SolGel Sci. Technol.*, 97, 329–339, 2021, doi: 10.1007/s10971-020-05452-3.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Thi Hong Ngoc[1], Dam Thi Huyen[1], Nguyen Xuân Khai[1], Nguyen Tran Kieu Diem[1], Pham Duy Duong[1], Tan Van Chinh[2], Nguyen Thi Hoai Phuong[3], Pham Thi Mai Huong[1], Nguyen Manh Hà[1]

[1]Faculty Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam

[2]Institute of Chemistry - Materials, Military Science and Technology Institute, Vietnam

[3]Vietnam - Russia Tropical science and technology research Center, Vietnam