



Nghiên cứu chế tạo vật liệu lỗ xốp LaFeO_3 bằng phương pháp nanocasting ứng dụng làm xúc tác Fenton-quang hóa xử lý nước thải nhiễm dầu trong vùng ánh sáng khả kiến
Synthesis of porous LaFeO_3 prepared by nanocasting method for photo-Fenton degradation of oily-containing wastewater

Phan Thị Tố Nga^{*1}, Nguyễn Hồng Liên¹, Lê Văn Tuyền¹, Phan Chí Nhân², Phạm Thanh Huyền¹

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

²Trung tâm ứng phó sự cố và an toàn hóa chất, Cục Hóa chất, Bộ Công thương

*Email: nga.phanthito@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 29/5/2021

Accepted: 20/6/2021

Published: 30/6/2021

Keywords:

ZnO, in-situ hydrothermal method, photocatalytics, MB

ABSTRACT

Porous LaFeO_3 were synthesised by nanocasting method using mesoporous silica (SBA-15) as a hard template and used as a visible-light-driven photocatalyst. The as-synthesised LaFeO_3 photocatalyst were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption, and Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-vis DRS). The photo-Fenton catalytic activities of porous LaFeO_3 were investigated for the degradation of oily-containing wastewater. The results showed that porous LaFeO_3 had better photo-Fenton catalytic activity under visible light irradiation than pure LaFeO_3 . The remarkable improvement photo-Fenton catalytic activity of porous LaFeO_3 material could be attributed to the synergistic effect of adsorption and visible light photo-Fenton processes thanks to its porous structure.

Giới thiệu chung

Nước thải nhiễm dầu chưa được xử lý từ các quá trình sản xuất công nghiệp như công nghiệp giấy, vải sợi, hóa dầu hay công nghiệp lọc dầu có thể chứa một lượng đáng kể các hợp chất hữu cơ độc hại gây ảnh hưởng xấu tới môi trường và sức khỏe con người [1]. Một số phương pháp xử lý nước thải nhiễm dầu truyền thống như phương pháp keo tụ điện hóa [2], phương pháp lọc màng [3], phương pháp tuyển nổi [4]... đã được ứng dụng, tuy nhiên các phương pháp này không thực sự hiệu quả do giá thành vận hành cao, tạo ra các sản phẩm phụ có hại và không loại bỏ hoàn

toàn được các phân tử dầu với kích thước dưới 10 μm [5]. Phương pháp quang hóa phân hủy các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong nước thải dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến là một giải pháp thay thế tiềm năng cho các phương pháp truyền thống trên bởi tính tiện lợi, rẻ, và hiệu quả xử lý cao của chúng [6].

Quá trình này có thể khoáng hóa các hợp chất hữu cơ hoàn toàn thành H_2O , CO_2 và các hợp chất không độc hại khác mà không phát sinh các chất ô nhiễm thứ cấp ra môi trường. LaFeO_3 là một trong những vật liệu perovskite chứa sắt phổ biến, được xem như một loại xúc tác Fenton-quang hóa hoạt động trong vùng ánh

sáng khả kiến đầy tiềm năng, ứng dụng cho quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong nước thải. Trong phản ứng Fenton, các phân tử chất hữu cơ sẽ bị oxy hóa bởi các gốc tự do hydroxyl, vì vậy để đạt hiệu quả phân hủy cao thì cần phải nâng cao diện tích tiếp xúc giữa các tâm hoạt tính trên bề mặt của xúc tác và phân tử chất hữu cơ. Tuy nhiên, LaFeO_3 thường có kích thước hạt khá lớn và diện tích bề mặt bé do quá trình tổng hợp ở nhiệt độ cao theo các phương pháp truyền thống như solgel hay thủy nhiệt. Phương pháp nanocasting gần đây đã được quan tâm nghiên cứu nhiều hơn bởi một số các ưu điểm như có thể kiểm soát được hình thái và cấu trúc cũng như độ tinh thể của vật liệu tổng hợp [7]. Phương pháp này thường sử dụng khuôn cứng là các vật liệu silic có mao quản, sau quá trình tổng hợp, các hợp chất silic sẽ được loại bỏ khỏi vật liệu và do đó tạo ra cấu trúc rỗng xốp cho vật liệu được tổng hợp, dẫn tới việc cải thiện diện tích bề mặt của chúng. Việc nâng cao diện tích bề mặt của vật liệu sẽ đóng vai trò quan trọng trong quá trình vận chuyển các phân tử chất hữu cơ tới các tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác, cũng như cải thiện khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác của chúng [8].

Trong bài báo này, nhóm nghiên cứu tập trung vào phương pháp tổng hợp vật liệu lỗ xốp LaFeO_3 , khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố thực nghiệm đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu lỗ xốp LaFeO_3 và đề xuất cơ chế của quá trình.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết cao hơn 98%, bao gồm Tetraethyl orthosilicate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{O}_{20}$; $M_n \sim 5800$), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), và H_2O_2 (30%), hãng Sigma-Aldrich. Nước cất được chế tạo tại phòng thí nghiệm thực hiện nghiên cứu.

Phương pháp tổng hợp vật liệu

Chế tạo khuôn cứng SBA-15

Chất mang SBA-15 được chế tạo theo nghiên cứu của Zhao và đồng nghiệp [9], theo các bước như sau:

- Hòa tan 3,5 g P123 trong 100ml dung dịch HCl nồng độ 1,5M. Dung dịch hỗn hợp sau đó được khuấy trong vòng 2 giờ.

- Sau đó, nhỏ từ từ 8,5 ml TEOS vào bình chứa dung dịch hỗn hợp trên với tốc độ nhỏ giọt khoảng 0,2 ml/phút, kết hợp với khuấy trộn, và giữ ở nhiệt độ phòng trong vòng 15 giờ. Sau 15 giờ, hỗn hợp tiếp tục được khuấy trộn mạnh ở 40 °C trong 24 giờ trước khi tiến hành quá trình thủy nhiệt ở 90 °C trong 48 giờ.

- Sau quá trình thủy nhiệt, sản phẩm rắn thu được sẽ được lọc và rửa bằng nước cất đến khi pH của nước rửa đạt trung tính. Chất rắn sau khi đã được rửa sạch bằng nước cất, được chuyển sang tủ sấy và sấy ở 80 °C trong thời gian 24 giờ.

- Chất rắn sau khi sấy được mang đi nung ở nhiệt độ 550 °C trong thời gian 6 giờ trong môi trường không khí. Tốc độ gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên 550 °C được khống chế ở mức 1°C/phút. Chất mang sau khi nung được sử dụng trong quá trình chế tạo xúc tác lỗ xốp LaFeO_3 .

Chế tạo xúc tác lỗ xốp LaFeO_3

Xúc tác lỗ xốp LaFeO_3 được chế tạo theo phương pháp nanocasting, các bước chế tạo xúc tác được đưa ra như sau:

- Hòa tan 1,241 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,158 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, và 1,205 g axit citric trong 5 ml nước cất. Dung dịch hỗn hợp sau đó được khuấy trong vòng 3 giờ.

- Sau đó, 1 g SBA-15 được bổ sung vào hỗn hợp tiền chất trên, kết hợp với khuấy trộn đều hỗn hợp trong thời gian 3 giờ tại nhiệt độ 70 °C. Hỗn hợp sau đó được làm bay hơi nước tại nhiệt độ 350 °C trong thời gian 12 giờ. Chất rắn khô là SBA-15 đã được điền đầy các mao quản bởi phân tử LaFeO_3 được chuyển sang chén nung và đưa vào lò nung đặt tại nhiệt độ 700 °C trong thời gian 6 giờ.

- Sau khi nung, chất rắn được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng và được hòa tan vào 100ml dung dịch NaOH 8M ở 80 °C trong 4 giờ để thực hiện quá trình loại bỏ SBA-15. Chất rắn sau quá trình này được lọc, rửa và sấy tại 60 °C trong thời gian 24 giờ. Đó chính là xúc tác lỗ xốp LaFeO_3 , ký hiệu là P-LFO. Để so sánh, mẫu LaFeO_3 (LFO) tinh khiết cũng được tổng hợp theo phương pháp trên nhưng không bổ sung SBA-15.

Các phương pháp đặc trưng xúc tác

Giản đồ XRD dạng bột đo trên máy D8 Advance – Bruker với bức xạ Cu-K α có bước sóng ($\lambda=1.54065 \text{ \AA}$), tốc độ quét 0.02 $^\circ$ /s, giá trị 2 θ từ 10 $^\circ$ đến 80 $^\circ$. Hình thái bề mặt của vật liệu được khảo sát bởi phương pháp

hiển vi điện tử quét SEM trên hệ Zeiss 1555 VP-FESEM. Ảnh TEM được đo trên máy H7500, HITACHI. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ Nitơ ở 77K được tiến hành trên máy MICROMERITICS 2020. Phổ phân xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến được đo trên hệ LAMBDA 750 UV/Vis/NIR, PerkinElmer. Tất cả các phương pháp đặc trưng xúc tác đều được tiến hành tại Viện LIKAT, Đức.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu được đánh giá thông qua chỉ tiêu COD bởi quá trình phân hủy nước thải nhiễm dầu dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Mẫu nước thải nhiễm dầu được lấy tại cửa hàng xe máy Kường Ngân, 115 Nguyễn Lương Bằng, Hà Nội. Thực nghiệm được tiến hành bằng cách lấy 100 mg vật liệu xúc tác cho vào cốc đựng 100 ml dung dịch nước thải nhiễm dầu. Sau đó hỗn hợp được khuấy đều trong bóng tối với thời gian là 1 giờ để quá trình đạt cân bằng hấp phụ và nhả hấp phụ. Kết thúc quá trình hấp phụ, dung dịch H₂O₂ được thêm vào hỗn hợp đồng thời chiếu sáng bằng đèn Compact 200W ở nhiệt độ phòng để tiến hành quá trình Fenton quang hóa. Trong quá trình thực nghiệm, định kỳ lấy ra 5ml dung dịch và tiến hành đo COD. Hiệu suất phân hủy bởi các vật liệu được tính theo công thức:

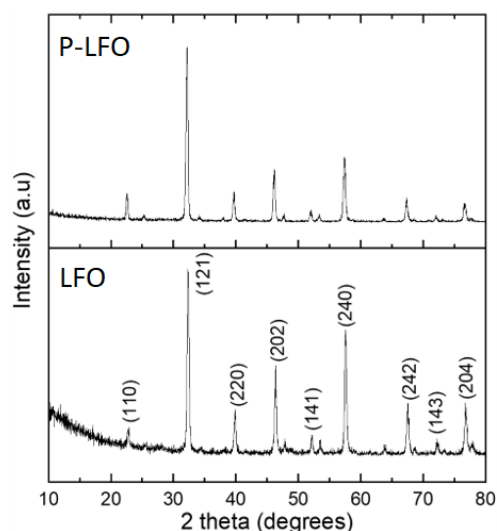
$$H = (\text{COD}_0 - \text{COD}_t) \cdot 100 \% / \text{COD}_0 \quad (1)$$

trong đó, COD₀ và COD_t là giá trị COD ban đầu và tại từng thời điểm chiếu sáng khảo sát của mẫu nước thải.

Kết quả và thảo luận

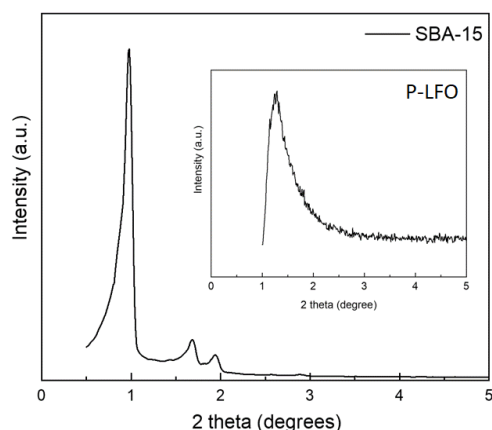
Đặc trưng vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc rộng và góc hẹp của xúc tác và khuôn cứng được trình bày trong Hình 1 và Hình 2. Từ giản đồ XRD Hình 1 cho thấy, đối với mẫu LFO tinh khiết xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ lần lượt là 22,6°; 32,2°; 39,6°; 46,3°; 52,0°; 57,4°; 67,4°; 72,0° và 76,7° tương ứng với các mặt phản xạ (110), (121), (220), (202), (141), (240), (242), (143), và (204) của LFO cấu trúc lục giác trực thoi (JCPDS card No. 37-1493) [10]. Ngoài ra không có đỉnh nhiễu xạ của bất kỳ tạp chất nào được quan sát trong giản đồ XRD, điều này chứng tỏ sản phẩm cuối cùng chỉ có LFO tinh khiết. Tương tự, đối với mẫu vật liệu lỏng xốp P-LFO, phổ nhiễu xạ XRD cho ta thấy rằng mẫu P-LFO vẫn giữ nguyên cấu trúc trực thoi của LFO.



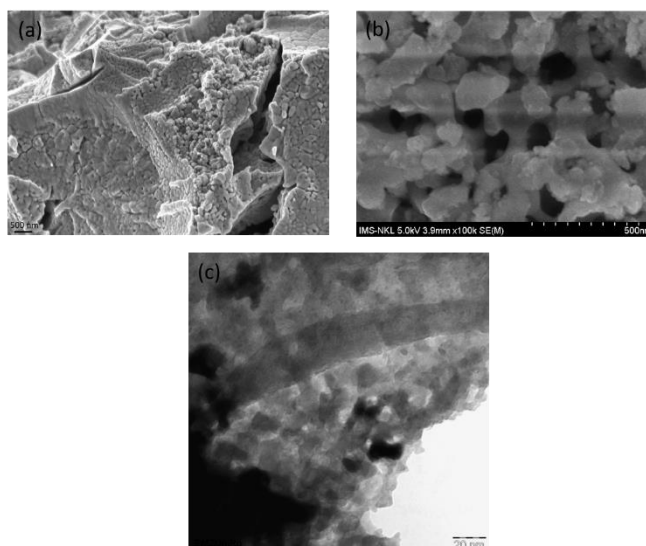
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của P-LFO và LFO

Giản đồ XRD góc hẹp của khuôn cứng SBA-15 và P-LFO được thể hiện trên Hình 2, theo đó xuất hiện một pic đặc trưng tại góc 2theta = 1° và 2 pic có cường độ nhỏ hơn trong vùng từ 1,7° đến 1,9° đại diện cho mặt phản xạ (100), (110), và (200) của vật liệu SBA-15 [11]. Điều đó chứng tỏ đã tổng hợp thành công khuôn cứng SBA-15. Tuy nhiên, cần chú ý rằng, trong giản đồ XRD góc hẹp của mẫu P-LFO cũng xuất hiện 1 pic đặc trưng, tương ứng với mặt phản xạ (100) của SBA-15. Mặc dù cường độ của pic này thấp hơn rất nhiều so với pic của SBA-15, nhưng điều đó vẫn khẳng định sự tồn tại một lượng rất nhỏ SBA-15 trong mẫu P-LFO, do không thể hoàn toàn loại bỏ chúng bằng dung dịch NaOH. Phát hiện này cũng tương tự như báo cáo của các nhóm nghiên cứu trước đây [12, 13].



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X góc hẹp của SBA-15 và P-LFO

Hình 3 thể hiện ảnh SEM và TEM của các mẫu đã tổng hợp.



Hình 3: Ảnh SEM của mẫu (a) LFO và (b) P-LFO; (c) Ảnh TEM của mẫu P-LFO

Từ ảnh SEM (Hình 3a và 3b) có thể thấy mẫu xúc tác LFO có dạng các khối lớn, bề mặt có nhiều nếp nhăn, bao gồm các hạt có dạng hình cầu co cụm lại với nhau. Trong khi đó, ảnh SEM của mẫu P-LFO trên Hình 3b cho thấy rõ cấu trúc lỗ xốp của vật liệu, với các lỗ xốp có đường kính trong khoảng từ 10 -200 nm được kết nối với nhau. Ảnh TEM của vật liệu trên Hình 3c một lần nữa khẳng định vật liệu P-LFO có cấu trúc mao quản. Điều đó cho thấy rằng, việc điền đầy các phân tử LFO vào các mao quản của SBA-15 trong suốt quá trình tổng hợp bằng phương pháp nanocasting và sau đó loại bỏ SBA-15 bởi dung dịch kiềm đã có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc của vật liệu P-LFO, hứa hẹn khả năng cải thiện hoạt tính hấp phụ và xúc tác quang của vật liệu.

Kết quả phân tích diện tích bề mặt theo phương pháp BET cho thấy kích thước trung bình và thể tích các mao quản của mẫu LFO và P-LFO được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Các thông số kết quả phân tích BET của vật liệu LFO và P-LFO.

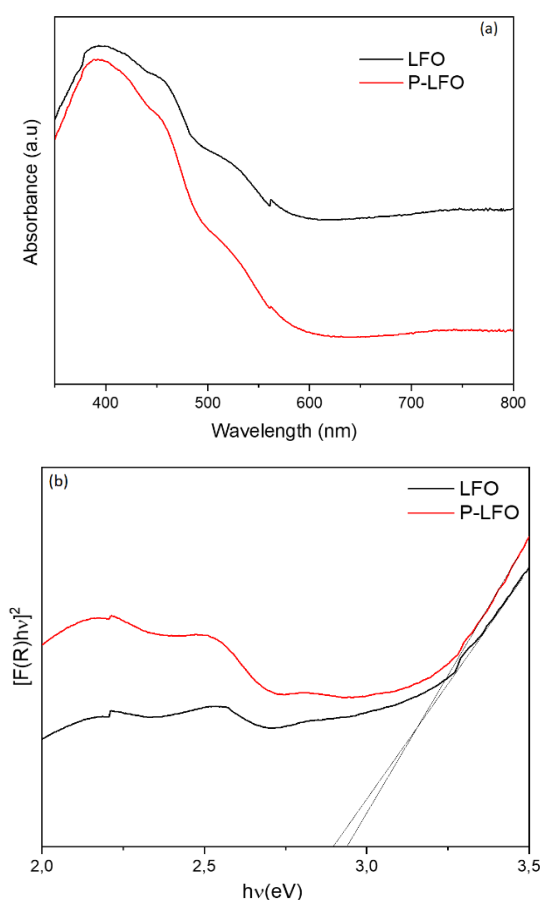
Vật liệu	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore size (nm)
LFO	8,06	0,028	11,43
P-LFO	48,75	0,142	7,87

Từ kết quả trên cho thấy diện tích bề mặt BET và thể tích mao quản trung bình vật liệu P-LFO tăng đáng kể so với LFO. Điều này cũng phù hợp với những kết quả

thu được từ ảnh SEM và TEM, khẳng định việc tổng hợp thành công vật liệu lỗ xốp P-LFO bằng phương pháp nanocasting. Diện tích bề mặt BET và thể tích mao quản trung bình của vật liệu P-LFO tăng sẽ cải thiện khả năng hấp phụ của vật liệu, giúp tăng cường khả năng tiếp xúc giữa các tâm hoạt tính của xúc tác và phân tử chất hữu cơ, do đó góp phần nâng cao hiệu quả phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm của quá trình quang xúc tác.

Để đánh giá đặc trưng quang của các mẫu xúc tác, phổ phản xạ của các mẫu đã được đo và thể hiện trong hình 4. Để thấy rằng cả 2 mẫu xúc tác LFO và P-LFO đều thể hiện pic hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến (400 - 800 nm), như trên Hình 4a. Độ rộng vùng cấm quang của vật liệu có thể xác định từ dữ liệu phổ phản xạ theo phương trình Kubelka-Munk. Độ rộng vùng cấm quang được xác định dựa vào mối liên hệ giữa $h\nu$ (năng lượng tương ứng với từng bước sóng) và hệ số α hệ số phụ thuộc vào $F(R)$ – hàm số Kubelka-Munk theo biểu thức [14]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

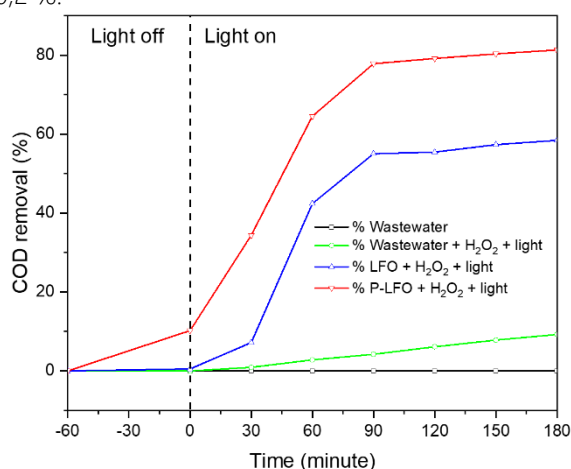


Hình 4: (a) Phổ DR/UV-Vis và (b) đồ thị phụ thuộc của $(F(R)hv)^2$ vào năng lượng mẫu Lfo và P-LFO

Mối quan hệ giữa $[(F(R).hv)^2]$ và hv trong chuyển mức trực tiếp cho phép của điện tử được thể hiện trong Hình 4b. Năng lượng vùng cấm quang của các mẫu LFO và P-LFO có giá trị lần lượt là 2,89 eV và 2,94 eV. Các kết quả tính toán năng lượng vùng cấm của các mẫu xúc tác cho thấy cả hai mẫu xúc tác đều có thể đóng vai trò như các xúc tác quang hóa hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu LFO và P-LFO

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong nước thải nhiễm dầu dưới ánh sáng đèn Compact 200W của các vật liệu theo quá trình Fenton quang hóa đã được khảo sát. Kết quả được trình bày ở Hình 5. Khối lượng chất xúc tác ban đầu được khảo sát tương ứng là 0,1 g và pH =6. Giá trị COD của mẫu nước thải ở thời điểm ban đầu và tại các thời điểm sau khi đạt cân bằng hấp phụ và trong suốt quá trình phản ứng Fenton quang hóa được thể hiện rõ trên Hình 5. Từ đồ thị ta thấy rằng, với những thí nghiệm không có mặt của xúc tác, không thể phân hủy nước thải nhiễm dầu dưới ánh sáng khả kiến. Kể cả khi có mặt của ánh sáng khả kiến và H_2O_2 , khả năng xử lý nước thải rất thấp với COD 9,2%. Trong khi đó, mặc dù vật liệu LFO ko có khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ trong nước thải nhiễm dầu, nhưng quá trình Fenton quang hóa trong sự có mặt của xúc tác LFO vẫn có thể xử lý được khá hiệu quả nước thải, khi giá trị COD chuyển hóa đạt 58,4%. Đáng chú ý là vật liệu P-LFO có hoạt tính xúc tác tốt hơn hẳn so với mẫu LFO tinh khiết. Sau 60' hấp phụ trong bóng tối, xúc tác P-LFO có thể hấp phụ một lượng các chất gây ô nhiễm trong nước thải, thể hiện qua giá trị COD chuyển hóa đạt 10,2 %.



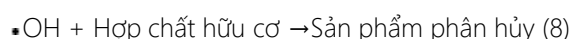
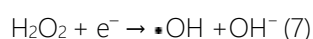
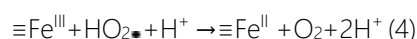
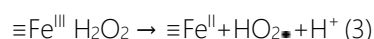
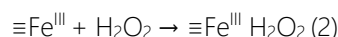
Hình 5: Khả năng phân hủy nước thải nhiễm dầu của LFO và P-LFO qua quá trình Fenton quang hóa

Hơn thế nữa, sau 3 giờ thực hiện quá trình Fenton quang hóa trong sự có mặt của H_2O_2 và ánh sáng khả kiến, COD đã chuyển hóa 81,32%. Điều này có thể được giải thích là do sự thay đổi về hình thái và cấu trúc của vật liệu P-LFO so với vật liệu LFO. Nhờ có cấu trúc mao quản và diện tích bề mặt riêng khá lớn, khả năng hấp phụ của P-LFO tốt hơn nhiều so với LFO. Đồng thời với cấu trúc lỗ xốp, tạo điều kiện cho các phân tử chất hữu cơ vận chuyển dễ dàng và tiếp xúc được với các tâm hoạt tính xúc tác trên bề mặt vật liệu, tạo điều kiện cho phản ứng Fenton quang hóa xảy ra dễ dàng hơn, từ đó nâng cao hiệu suất xử lý nước thải nhiễm dầu của xúc tác P-LFO.

Cơ chế quá trình xúc tác Fenton quang hóa phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm trong nước thải nhiễm dầu dưới tác dụng của bức xạ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu P-LFO có thể được đề xuất xảy ra thông qua hai quá trình đồng thời, đó là quá trình phản ứng Fenton và quá trình quang hóa, cụ thể như sau:

Trong quá trình phản ứng Fenton, nguyên tử Fe trên bề mặt của vật liệu P-LFO (ký hiệu là $\equiv Fe^{III}$) có thể phản ứng với H_2O_2 để tạo ra các gốc tự do hydroxyl $\bullet OH$ (phương trình 2-5), các gốc tự do này sẽ oxy hóa trực tiếp các hợp chất hữu cơ có mặt trong nước thải nhiễm dầu tạo thành các sản phẩm của quá trình phân hủy [15].

Trong khi đó, phản ứng quang hóa bắt đầu khi các phân tử P-LFO hấp thụ các photon với năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của nó từ ánh sáng phát xạ. Từ đó các electron quang hóa sẽ bị kích thích và chuyển từ vùng hóa trị (VB) sang vùng dẫn (CB) và tại vị trí mà electron bứt ra tạo các lỗ trống (h^+) mang điện tích dương và electron mang điện tích âm (e^-) trên bề mặt P-LFO (phương trình 6). Các (e^-) này ngay sau đó sẽ bị bẫy bởi các phân tử H_2O_2 và cũng tạo ra các gốc tự do $\bullet OH$ (phương trình 7) [16]. Như vậy, các gốc tự do liên tục được sinh ra kết hợp với phân tử chất hữu cơ tạo thành các hợp chất trung gian thông qua các quá trình oxy hóa, khoáng hóa,... dẫn đến sự phân hủy của chúng dưới tác dụng của ánh sáng khả kiến (phương trình 8).



Kết luận

Vật liệu lỗ xốp LaFeO_3 (P-LFO) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nanocasting sử dụng khuôn cứng là vật liệu silic. P-LFO có hoạt tính xúc tác quang khá cao, phân hủy được các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm trong nước thải nhiễm dầu đạt hiệu suất chuyển hóa COD 81,32 % sau 3 giờ, cao hơn so với vật liệu LFO tinh khiết. Sự cải thiện hoạt tính quang xúc tác được cho là do sự kết hợp tương hỗ giữa khả năng hấp phụ cao và hoạt tính quang hóa Fenton tốt của vật liệu P-LFO, có được do sự thay đổi về hình thái và cấu trúc của vật liệu trong quá trình tổng hợp theo phương pháp nanocasting.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-SAHEP-029.

Tài liệu tham khảo

- Gohari, R.J., et al., Novel polyethersulfone (PES)/hydrous manganese dioxide (HMO) mixed matrix membranes with improved anti-fouling properties for oily wastewater treatment process. *RSC Advances*, 4(34) (2014) 17587-17596. <https://doi.org/10.1039/c4ra00032c>
- Karhu, M., et al., Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, 96: (2012) 296-305. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.003>
- Yuliwati, E., et al., Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment. *Desalination*, 283 (2011) 214-220. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.049>
- Burngratoomrat, A., et al., Cutting oil removal by continuous froth flotation with packing media under low interfacial tension conditions. *Separation and Purification Technology*, 107 (2013) 118-128. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.024>
- Chakrabarty, B., A. Ghoshal, and M. Purkait, Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1) (2008) 427-437. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.007>
- Mohadesi, M. and A. Shokri, Treatment of oil refinery wastewater by photo-Fenton process using Box-Behnken design method: kinetic study and energy consumption. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(11) (2019) 7349-7356. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2153-5>
- Zhang, R., et al., Effect of hard-template residues of the nanocasted mesoporous LaFeO_3 with extremely high surface areas on catalytic behaviors for methyl chloride oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(41) (2014) 17329-17340. <https://doi.org/10.1039/C4TA03615H>
- Li, H., et al., On the mechanism of oxidative degradation of rhodamine B over LaFeO_3 catalysts supported on silica materials: Role of support. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221 (2016) 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.034>
- Zhao, D., et al., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24) (1998) 6024-6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
- Jain, P., et al. Structure and particle size analysis of LaFeO_3 nanoparticles. in *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC. (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4946710>
- Kruk, M., et al., Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of materials*, 12(7) (2000) 1961-1968. <https://doi.org/10.1021/cm000164e>
- Wang, Y., et al., Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO_3 perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 12(39) (2008) 15293-15298. <https://doi.org/10.1021/jp8048394>
- Nair, M.M., F. Kleitz, and S. Kaliaguine, Kinetics of methanol oxidation over mesoporous perovskite catalysts. *ChemCatChem*, 4(3) (2012) 387-394. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100356>
- Manzoor, S. and S. Husain, Influence of Zn doping on structural, optical and dielectric properties of LaFeO_3 . *Materials Research Express*, 5(5) (2018) 055009. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabf6c>
- Phan, T.T.N., et al., Facile fabrication of perovskite-incorporated hierarchically mesoporous/macroporous silica for efficient photoassisted-Fenton degradation of dye. *Applied Surface Science*, 491 (2019) 488-496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.133>
- Huang, T., et al., Synthesis of novel CdSe QDs/ BiFeO_3 composite catalysts and its application for the photo-Fenton catalytic degradation of phenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5) (2020) 104384. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104384>