

TỔNG HỢP MnFe_2O_4 CÓ KÍCH THƯỚC NANO VÀ KHẢ NĂNG LOẠI BỎ Pb^{2+} RA KHỎI DUNG DỊCH NƯỚC

Đến toà soạn 30-09-2023

Nguyễn Nho Dũng¹, Nguyễn Thanh Bình^{2,3}, Trần Mai Giang⁴, Nguyễn Mậu Thành^{5*}

1. Trường Đại học Thể dục Thể thao Đà Nẵng

2. Viện Nghiên cứu Hạt nhân, Đà Lạt

3. Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

4. Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Quảng Bình

5. Trường Đại học Quảng Bình

*Email: thanhnm@quangbinhuni.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF MnFe_2O_4 NANOPARTICLES AND THE ABILITY TO REMOVE Pb^{2+} FROM AQUEOUS SOLUTION

In the present paper, nanosized manganese ferrite material was synthesized by the hydrothermal method. The size and microstructure of MnFe_2O_4 were analyzed based on X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The nitrogen adsorption-desorption was used for determination of surface area (Brunauer – Emmett – Teller (BET)) and porosity of the fabricated material. The adsorption behavior of Pb^{2+} using a new magnetic adsorbent was investigated. The adsorption characteristic and Pb^{2+} removal efficiency of the adsorbent were determined by investigating the influence of operating variables such as dosage of manganese ferrite. The maximum Pb^{2+} sorption capacity was found to be 7.32 (mg/g) and obtained using 0.5 g/L MnFe_2O_4 at pH 5, temperature of 25 °C, and contact time as 24 h. The Langmuir and Freundlich models were used to fit the experimental data and these showed good correlations.

Keywords: Nanosized MnFe_2O_4 , adsorption, Pb^{2+} , Langmuir and Freundlich models.

1. MỞ ĐẦU

Từ thế kỷ trước, quá trình công nghiệp hóa ngày càng mạnh mẽ đã gây áp lực lớn lên môi trường. Luyện kim, đúc thép, xi măng, đốt rác, bảo dưỡng ô tô, quá trình lọc dầu và sản xuất pin đã tạo ra một lượng lớn chì (Pb), gây ô nhiễm nước. Pb là một nguyên tố độc và có hại, trọng lượng phân tử cao, và trong số các kim loại nặng thì nó có sự phân bố nhiều nhất trên toàn cầu. Gần đây, ô nhiễm Pb trong nguồn nước đã trở thành một vấn đề cấp bách ở các nước đang phát triển [1]. Vì vậy, loại bỏ Pb ra khỏi nguồn nước là một nhiệm vụ quan trọng và cần thiết để đảm bảo tính mạng và sức khỏe của con người. Trong những năm gần đây, nhiều kỹ thuật đã được phát triển để loại bỏ Pb khỏi nước thải, chẳng hạn như trao đổi ion, quy trình màng, kết tủa hóa học, lọc và hấp phụ [2], ... Trong số các phương pháp này, hấp phụ là một trong những công

nghệ loại bỏ phổ biến nhất và đã thu hút được sự chú ý rộng rãi do ưu điểm của nó là chi phí thấp, quy trình đơn giản và hiệu quả loại bỏ cao. Nhiều chất hấp phụ đã được sử dụng để loại bỏ kim loại nặng khỏi dung dịch nước. Các chất hấp phụ truyền thống có thể không được ưa chuộng do chi phí sản xuất và tái sinh cao, trong khi vật liệu có kích thước nano là vật liệu hiệu quả để loại bỏ Pb khỏi nước và đã được chú ý rộng rãi [3]. Quá trình tổng hợp hạt nano đã thu hút được nhiều sự chú ý do diện tích bề mặt cao, tính chất điện và từ dẫn đến tiềm năng hấp phụ tuyệt vời. Gần đây, các hạt nano oxit kim loại đã thu hút nhiều sự chú ý trong việc loại bỏ các kim loại nặng, các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ khỏi nguồn nước, chẳng hạn như nhôm, hạt nano oxit sắt, hạt nano oxit mangan [4],..... Bên cạnh đó, các hạt nano mangan ferit (MnFe_2O_4) là một spinel đảo một phần với khoảng 80% các ion Mn^{2+} nằm ở vị trí tứ diện, trong khi chỉ có 20% trong số chúng

nằm ở vị trí bát diện, diện tích bề mặt cao, từ tính có thể điều chỉnh được, nên có nhiều ứng dụng, chẳng hạn như thiết bị ghi âm, lưu trữ thông tin, thiết bị điện tử, phân phối thuốc, hấp phụ, cảm biến sinh học, công nghệ MRI và xúc tác [5]. Thông thường, các phương pháp tổng hợp hạt nano ferit bao gồm phương pháp gốm, đồng kết tủa, sol-gel, sấy phun và phương pháp thủy nhiệt nhiệt độ và áp suất. Phương pháp thủy nhiệt có thể tạo ra các hạt nhỏ hơn nhiều, chẳng hạn như cụm, phân tử, ion và nguyên tử [6]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi đề cập đến các kết quả nghiên cứu sự hấp phụ ion Pb^{2+} trong dung dịch nước trên vật liệu $MnFe_2O_4$ có kích thước nano được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ Hãng Merck, Đức gồm: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $NaOH$, $Pb(NO_3)_2$, HNO_3 , CH_3COOH . Ethanol (C_2H_5OH) được mua từ Hãng Guangzhou, Trung Quốc. Nước cất hai lần (cất trên thiết bị cất nước Fistream Cyclon, England) được sử dụng để pha chế hóa chất và tráng, rửa các dụng cụ thủy tinh. Cốc thủy tinh chịu nhiệt 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL, micropipet các loại, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, cối chày mã não, lò nung, tủ sấy, bình thủy nhiệt (bộ Autoclave).

Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: Cấu trúc và độ tinh thể của vật liệu nhận dạng bởi sự nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy D8-Advance, Bruker với tia phát xạ CuK_α có bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, công suất 40 KV, góc quét 20° đến 80° . Hình thái của sản phẩm quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên SEM-JEOL-JSM 5410 LV (Nhật) ở 10 kV. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ sử dụng Micromeritics Tristar 3000, nơi các mẫu trước đó đã được khử khí ở $120^\circ C$ trong 12 giờ, tiến hành gia nhiệt từ 120 đến $180^\circ C$ với thời gian thay đổi trong khoảng 6-12 giờ.

2.2. Tổng hợp $MnFe_2O_4$

Cho 0,693 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ và 1,892 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ vào một cốc thủy tinh 250 mL, thêm 180 mL nước cất, dùng máy khuấy từ khuấy đều thu được dung dịch A. Hòa tan 1,400 g $NaOH$ vào 20 mL nước

cất, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch $NaOH$ vào bình chứa dung dịch A tiếp tục khuấy đều bằng máy khuấy từ, giữ dung dịch ở nhiệt độ phòng trong thời gian 15 phút, xuất hiện kết tủa màu nâu đen (B). Cho hỗn hợp B vào bình teflon 250 mL đậy nắp rồi đưa vào bộ Autoclave, vặn chặt và để vào lò nung. Tiến hành gia nhiệt ở nhiệt độ $180^\circ C$ với thời gian 12 giờ [7], sau đó để nguội bình thủy nhiệt đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch chứa kết tủa và các chất hoà tan. Gạn lấy kết tủa rồi rửa bằng ethanol và nước cất nhiều lần đến $pH \approx 7$. Cuối cùng sản phẩm được sấy khô ở $60^\circ C$ trong vòng 12 giờ, nghiền mịn ta được vật liệu nano $MnFe_2O_4$.

2.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu $MnFe_2O_4$

Để khảo sát khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu $MnFe_2O_4$, chúng tôi sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh. Cho 100 mL dung dịch chứa Pb^{2+} với nồng độ ban đầu khác nhau từ 5, 10, 20, 30, 40 và 50 mg/L vào bình tam giác đã có chứa 0,5 gam vật liệu $MnFe_2O_4$. Quá trình hấp phụ được tiến hành trong các điều kiện: $pH = 5$ [8], tốc độ khuấy là 240 rpm, thời gian khuấy 24 giờ và ở nhiệt độ phòng khoảng $28^\circ C$ [9]. Sau khoảng thời gian 24 giờ, các mẫu được lọc để thu lấy dịch lọc. Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch lọc được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AA-7000-Shimadzu). Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy kết quả trung bình cộng.

Hàm lượng Pb^{2+} bị hấp phụ (milligram) trong mỗi gram vật liệu được xác định bằng cách sử dụng phương trình cân bằng khối lượng sau đây [10]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1) \text{ và hiệu suất hấp phụ được}$$

$$\text{tính bằng công thức: } H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2).$$

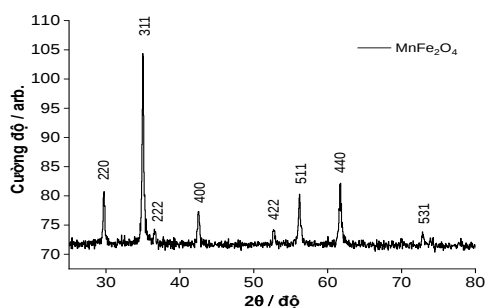
Trong đó, q là hàm lượng ion kim loại bị hấp phụ (mg/g) ở trạng thái cân bằng, C_0 và C_e là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) tương ứng. V là thể tích dung dịch (L) và m là khối lượng (g) của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

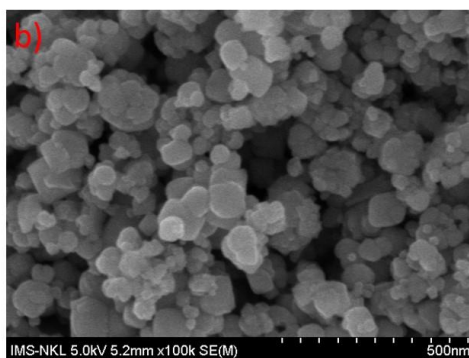
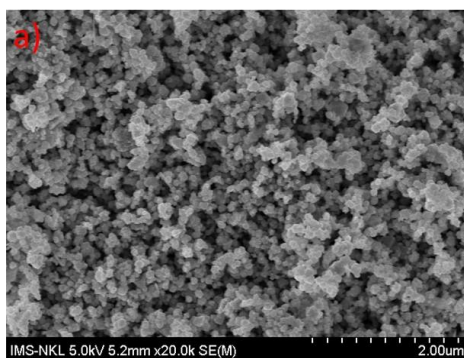
Phương pháp nhiễu xạ tia X là một trong những phương pháp thường được sử dụng để nhận dạng cấu

trúc và độ tinh thể của vật liệu. Nó còn cho phép tính toán kích thước hạt và phân tích bán định lượng hàm lượng các chất có trong vật liệu. Kết quả phân tích bằng nhiễu xạ tia X được thể hiện trên hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu MnFe_2O_4

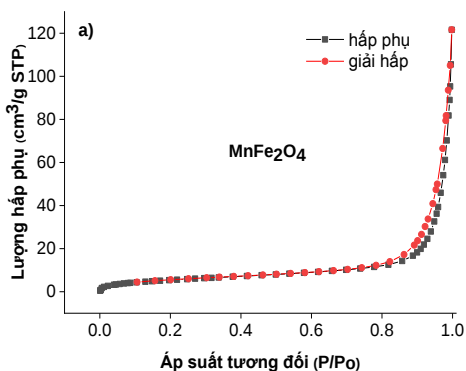
Từ hình 1 cho thấy, mẫu chuẩn bị hoàn toàn bao gồm chất rắn MnFe_2O_4 tinh thể nano tốt. Thật vậy,



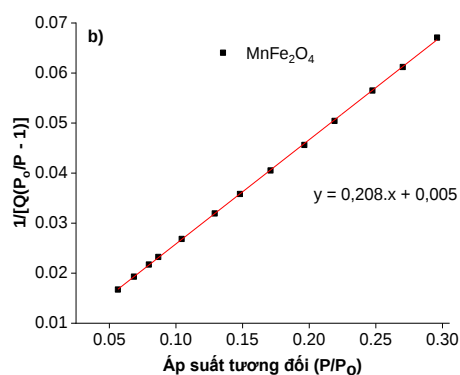
Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu MnFe_2O_4 ở các thang đo khác nhau 2 μm (a) và 500 nm (b)

Từ hình 2 cho thấy sự hình thành của chất rắn xốp kết tụ nhiều hạt với các tinh thể nhỏ rời rạc có hình dạng tương tự như các hạt cầu, có cấu trúc rõ ràng, tương đối đồng đều, với đường kính trong khoảng $20 \text{ nm} < d < 60 \text{ nm}$.

3.3. Đặc trưng bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ BET



Khả năng hấp phụ bề mặt của các hạt nano MnFe_2O_4 được xác định bằng kỹ thuật diện tích bề mặt Brunauer – Emmett – Teller (BET) sử dụng các nghiên cứu hấp phụ / giải hấp N_2 và được thể hiện ở hình 3.



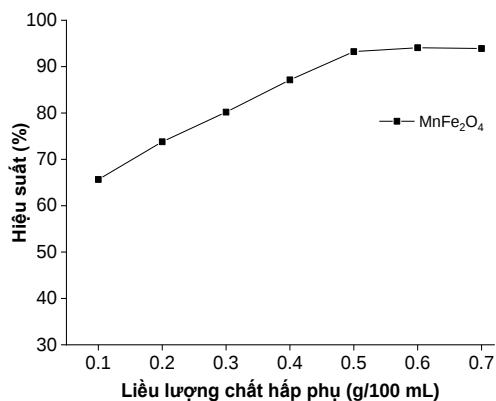
Hình 3. a) Giản đồ hấp phụ - giải hấp N_2 của MnFe_2O_4 , b) Đường hấp phụ tuyến tính BET của MnFe_2O_4

Từ hình 3 (a) cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ vật lý nitơ của mẫu MnFe_2O_4 theo sự phân loại của IUPAC là thuộc loại III. Để tính diện tích bề mặt của MnFe_2O_4 , chúng tôi đã sử dụng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) để xây dựng đường tuyến tính $1/[Q(P_0/P - 1)]$ theo P/P_0 (hình 3 b). Từ các giá trị độ dốc $(c-1)/Q_m c$ và điểm cắt trục tung $1/Q_m c$ tính được diện tích bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = Q_m N_A S / V = 19,23 \text{ m}^2/\text{g}$. Trong các phương trình nêu trên, Q và Q_m là thể tích khí hấp phụ, c là hằng số BET, N_A là số Avogadro, S là diện tích hình chiếu của một phân tử N_2 hấp phụ và V là thể tích của một mol N_2 . Điều này chứng tỏ vật liệu MnFe_2O_4 tổng hợp được có khả năng hấp phụ rất tốt những phân tử nhỏ cũng như những phân tử cồng kềnh như phẩm nhuộm và ngay cả kim loại nặng [12].

3.4. Khả năng hấp phụ ion chì trong nước của các hạt nano MnFe_2O_4

3.4.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ

Một trong những thông số quan trọng nhất để loại bỏ kim loại nhanh chóng và hiệu quả là kích thước và lượng chất hấp phụ phải được tối ưu hóa. Liều lượng chất hấp phụ là một thông số quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ vì nó quyết định khả năng của chất hấp phụ đối với một nồng độ ban đầu nhất định của dung dịch chì. Do đó, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của khối lượng hạt nano MnFe_2O_4 đến phần trăm Pb^{2+} bị hấp phụ từ môi trường nước trong khoảng khối lượng chất hấp phụ là 0,1 – 0,7 g/100 mL, ở nồng độ Pb^{2+} là 20 mg/L, giá trị pH = 5 và nhiệt độ 25 °C, kết quả thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của liều lượng tới hiệu suất hấp phụ

Từ hình 4 cho thấy, trong khoảng 0,1- 0,5 g hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} tăng tương đối nhanh và dần ổn định trong khoảng khối lượng 0,5 – 0,7 g. Khả năng hấp phụ giảm là do các vị trí còn lại đã bão hòa trong quá trình hấp phụ. Mặt khác, sự gia tăng tỷ lệ phần trăm hấp phụ của các ion Pb^{2+} này có thể là do sự gia tăng các vị trí hấp phụ về phía các ion kim loại và diện tích bề mặt của chất hấp phụ [13], [22]. Tuy nhiên đến một giá trị nhất định hiệu quả hấp phụ là cực đại thì việc tăng liều lượng chất hấp phụ không còn ý nghĩa, do vậy chúng tôi chọn liều lượng chất hấp phụ là 0,5 g để sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

3.4.2. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir được dùng để đánh giá khả năng hấp phụ tối đa trên bề mặt đơn lớp của vật liệu MnFe_2O_4 , theo phương trình:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (3).$$

Trong đó, q_e (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng của mỗi thí nghiệm, $q_{\max}$ (mg/g) là lượng chất tan bị hấp phụ cực đại ứng với trường hợp tất cả các tâm trên bề mặt chất hấp phụ đã bị chiếm, K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg), C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha lỏng tại thời điểm cân bằng (mg/L). Như vậy, bề mặt chất hấp phụ sẽ đạt đến điểm bão hòa tại đó mức hấp phụ cực đại đạt được. Khi áp dụng phương trình tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức (3), thì đồ thị tuyến tính đã thu được thể hiện ở hình 5 (a). Sự tương thích của mô hình Langmuir thường được đánh giá thông qua hằng số phân tách không thứ nguyên R_L , [14] như phương trình:

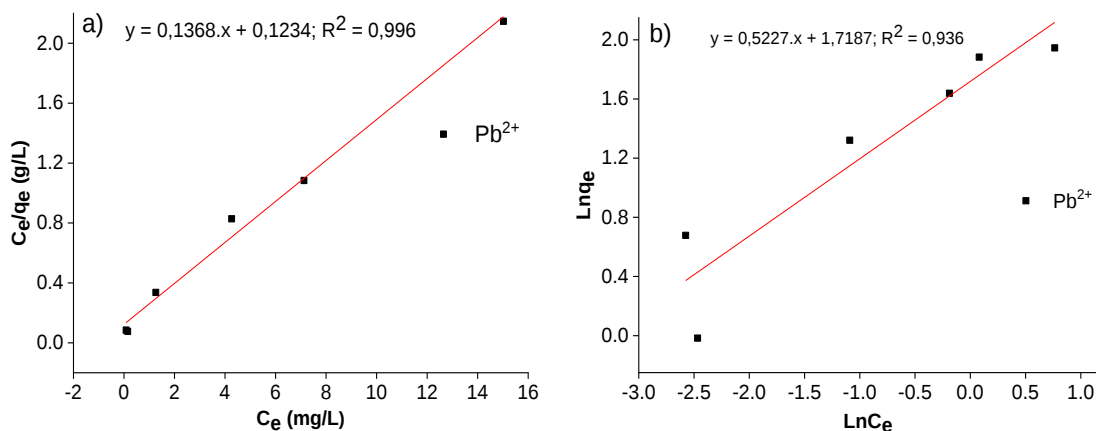
$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (4).$$

Nếu: $R_L < 1$ thì mô hình tương thích; $R_L = 0$ thì mô hình tuyến tính; $R_L > 1$ thì không tương thích. Và dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa ($q_{\max}$) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu.

Từ hình 5 (a) cho thấy, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu MnFe_2O_4 thông qua hệ số xác định của quá trình hồi quy là $R^2 = 0,969$. Từ phân tích hồi quy trên ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số hấp phụ K_L của Pb^{2+} . Sau khi xác định được hằng số hấp phụ K_L , để xác định quá trình hấp phụ ion kim loại trên vật liệu MnFe_2O_4 có

phù hợp với dạng hấp phụ đơn lớp theo mô tả của mô hình Langmuir hay không, tham số cân bằng R_L được tính toán và phân tích. Tham số R_L được tính

dựa trên công thức (4) thu được kết quả thể hiện như trong bảng 1.



Hình 5. a) Đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir, b) Đồ thị đường đẳng nhiệt Freundlich

Đẳng nhiệt Freundlich: mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich dựa trên liên quan thực nghiệm hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt dị thể. Phương trình Freundlich dạng tuyến tính được diễn tả qua phương trình 5 [15]. $\ln q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K_F$ (5).

Trong đó, C_e (mg/L) là nồng độ tại thời điểm cân bằng và q_e (mg/g) là lượng ion kim loại bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ. Hằng số n là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của

bề mặt hấp phụ. Hệ số $1/n$ là hệ số không đồng nhất và n là số đo độ lệch so với tuyến tính của sự hấp phụ, giá trị của nó cho biết mức độ không tuyến tính giữa nồng độ dung dịch và chất hấp phụ như sau: nếu giá trị của $n = 1$ thì sự hấp phụ là tuyến tính; nếu $n < 1$ thì quá trình hấp phụ là hóa học; còn nếu $n > 1$ thì quá trình hấp phụ là quá trình vật lý và thuận lợi. K_F là hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ. Đồ thị của phương trình đẳng nhiệt Freundlich được biểu thị trên hình 5 (b) và các thông số của đường đẳng nhiệt được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số mô hình Langmuir và Freundlich đối với quá trình hấp phụ Pb^{II} trên $MnFe_2O_4$

Mô hình	Các thông số của hai mô hình Langmuir và Freundlich					
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L	n	K_F	R^2	R_L
Langmuir	7,32	59,281	-	-	0,992	$0,018 < R_L < 0,153$
Freundlich	-	-	1,912	5,83	0,936	-

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy, dữ liệu hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 7,32 mg/g và giá trị R_L nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ nên quá trình hấp phụ là thuận lợi [10]. Bên cạnh đó, giá trị thu được $n > 1$ (tức $1/n < 1$) cho ta thấy mô hình đẳng nhiệt Freundlich là phù hợp với quá trình hấp phụ của Pb^{2+} trên vật liệu $MnFe_2O_4$ và hấp phụ trong điều kiện bề mặt hạt không đồng nhất. Bên cạnh đó, hệ số tương

quan đạt được từ mô hình Freundlich là $R^2 = 0,936$ nhỏ hơn hệ số tương quan từ mô hình Langmuir ($R^2 = 0,992$). Điều này cho thấy rằng mô hình Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu hấp phụ Pb^{2+} trên vật liệu $MnFe_2O_4$.

Từ kết quả dung lượng hấp phụ ($q_{\max}$) ở trên, chúng tôi đem so sánh với một số công trình đã được công bố trước đây khi sử dụng các chất hấp phụ khác nhau để hấp phụ ion Pb^{2+} , kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. So sánh khả năng hấp phụ Pb^{2+} với một số nghiên cứu trước đây

TT	Chất hấp phụ	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	pH	Thời gian (giờ)	Tài liệu tham khảo
1	Graphene oxide	6,00	5,0	2	[8]
2	Manganese oxide-coated sand	1,34	4,3	24	[9]
3	Iron-coated sand	1,21	6,0	3	[16]
4	Montmorillonite	10,40	6,0	24	[17]
5	Goethite	11,04	6,0	24	[17]
6	Green reduced graphene oxide	6,95	4,5	1,5	[18]
7	Oxidized MWCNTs	2,05	6,0	36	[19]
8	Carbon nanotubes	12,41	5,0	6	[20]
9	Vật liệu nano $MnFe_2O_4$	7,32	5,0	24	Nghiên cứu này

Qua bảng 2, cho thấy rõ ràng là khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong dung dịch nước của các hạt nano $MnFe_2O_4$ mà chúng tôi tổng hợp được là đáng chú ý so với các chất hấp phụ hiện đã được công bố trước đây. Do đó, các hạt nano $MnFe_2O_4$ có thể là một vật liệu đầy hứa hẹn được sử dụng trong hấp phụ. Bởi các hạt nano $MnFe_2O_4$ khi đã nạp các ion Pb^{2+} có thể được tái sinh bằng dung dịch NaOH 0,01 M. Sau lần tái sinh thứ tư, nó có thể được làm khô và sử dụng trong xây dựng, xử lý an toàn và tiết kiệm [21].

4. KẾT LUẬN

Các hạt nano ferit mangan ($MnFe_2O_4$) đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với kỹ thuật đồng kết tủa được sử dụng. Kết quả phân tích XRD đã chứng minh sự phát triển theo cấu trúc spinel của các hạt nano. Bên cạnh đó, phân tích SEM và BET cho thấy các hạt ferit tương tự như các hạt cầu, được phân bố khá đồng nhất, kích thước hạt của mẫu vào khoảng từ 20 đến 60 nm và có diện tích bề mặt $S_{BET} = 19,23 \text{ m}^2/\text{g}$. Hạt nano $MnFe_2O_4$ này đã được nghiên cứu để hấp phụ chì trong nước. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ của ion Pb^{2+} trên vật liệu nano $MnFe_2O_4$ tổng hợp được đều tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir, ion Pb^{2+} hấp phụ đơn lớp trên các hạt nano và hấp phụ trong điều kiện bề mặt hạt không đồng nhất, quá trình hấp phụ là quá trình vật lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Dai K, Liu G, Xu W, Deng Z, Wu Y, Zhao C, et al., (2020). Judicious fabrication of bifunctionalized graphene oxide/ $MnFe_2O_4$ magnetic nanohybrids for enhanced removal of Pb (II) from water. *Journal of Colloid Interface Science*, **579**, 815-22.
- [2]. Kuganathan N, Anurakavan S, Abiman P, Iyngaran P, Gkanas EI, Chroneos A, (2021). Adsorption of lead on the surfaces of pristine and B, Si and N-doped graphene. *Physica B: Condensed Matter*, **600**, 1-8.
- [3]. Nadeem R, Zafar MN, Afzal A, Saeed R, (2014). Potential of NaOH pretreated *Mangifera indica* waste biomass for the mitigation of Ni (II) and Co (II) from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45(3)**, 967-972.
- [4]. Wan S, Ding W, Wang Y, Wu J, Gu Y, He F, (2018). Manganese oxide nanoparticles impregnated graphene oxide aggregates for cadmium and copper remediation. *Chemical Engineering Journal*, **350**, 1135-1143.
- [5]. Arulmurugan R, Vaidyanathan G, Sendhilnathan S, Jeyadevan B, (2006). Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: study on thermal-magnetic properties. *Journal of*

Magnetism and Magnetic Materials, **298(2)**, 83-94.

[6]. Rozman M, Drofenik M, (1995). Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, **78(9)**, 2449-2455.

[7]. Binh NT, Dung NN, Thanh NM, Nhiem DN, Dung DM, Son LL, et al., (2022). Electrochemical determination of methylparaben with manganese ferrite/activated carbon-modified electrode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **33(26)**, 20884-20899.

[8]. Gollavelli G, Chang C-C, Ling Y-C, (2013). Facile synthesis of smart magnetic graphene for safe drinking water: heavy metal removal and disinfection control". *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, **1(5)**, 462-472.

[9]. Han R, Zou W, Zhang Z, Shi J, Yang J, (2006). Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, **137(1)**, 384-395.

[10]. Tsai W-C, Ibarra-Buscano S, Kan C-C, Futralan CM, Dalida MLP, Wan M-W, (2016). Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system. *Desalination Water Treatment*, **57(21)**, 799-812.

[11]. Deraz N, Alarifi AJIJES, (2012). Controlled synthesis, physicochemical and magnetic properties of nano-crystalline Mn ferrite system. *Electrochem Sci*, **7(6)**, 5534-5543.

[12]. Rahman MHA, (2020). Rice Husk Activated Carbon with NaOH Activation: Physical and Chemical Properties. *Sains Malaysiana*, **49(9)**, 61-67.

[13]. Hassan MR, Fikry RM, Yakout SM, (2020). Artificial neural network approach modeling for sorption of cobalt from aqueous solution using modified maghemite nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, **146(4)**, 1-13.

[14]. Meng M, Yang L, Wei B, Li H, Yu JJJoE, Environment R, (2018). Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in greenhouse soils in China. *Journal of Ecology and Rural Environment*, **34(11)**, 1019-1026.

[15]. Freudlich HJZPC, (1906). Unter die adsorption in losungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **57**, 385-470.

[16]. Lai C, Chen C, (2001). Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media". *Chemosphere*, **44(5)**, 1177-1184.

[17]. Wu Z, Gu Z, Wang X, Evans L, Guo H, (2003). Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid. *Environmental Pollution*, **121(3)**, 469-475.

[18]. Lin Z, Weng X, Ma L, Sarkar B, Chen Z, (2019). Mechanistic insights into Pb (II) removal from aqueous solution by green reduced graphene oxide". *Journal of colloid interface science*, **550**, 1-9.

[19]. Xu D, Tan X, Chen C, Wang X, (2008). Removal of Pb (II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, **154(1-3)**, 407-416.

[20]. Li Y-H, Di Z, Ding J, Wu D, Luan Z, Zhu Y, (2005). Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. *Water research*, **39(4)**, 605-619.

[21]. Hassan MR, Aly MI, (2021). Magnetically synthesized MnFe₂O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for lead ions removal from an aqueous solution. *AQUA-Water Infrastructure, Ecosystems Society*, **70(6)**, 901-920.

[22]. Dương Thị Tú Anh, Ngô Thị Mai Việt, (2021). Chế tạo than hoạt tính từ vỏ cây chùm ngây và ứng dụng hấp phụ chì trong môi trường nước. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **26(3B)**, 55-61.