

SYNTHETIC OF SUGARCANE BAGASSE BIOCHAR COMBINED Fe_3O_4 AND $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ NANOPARTICLES AND ADSORPTION OF HEAVY METALS (Pb, As, Cr, Cd) FROM AQUEOUS SOLUTION

Van Huu Tap^{1*}, Nguyen Van Dang¹, Pham Hoai Linh²

¹TNU - University of Sciences, ²Institute of Materials Science – VAST

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 14/3/2022	This study synthesized sugarcane bagasse biochar (SBB) and SBB combined Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ by wet-impregnated method. In addition, these above materials were used to remove heavy metals (Pb, As, Cr, Cd) in an aqueous solution by adsorption. The characteristics of SBB, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SBB}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{SBB}$ were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), Fourier transform infrared spectra (FTIR), XRD and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area. The adsorption process of SBB, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SBB}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{SBB}$ for heavy metals (Pb, As, Cr, Cd) were evaluated through batch experiments to examine various parameters, including nano weight ratio (10-30%) and solution pH. The results show that adsorption performance of heavy metals reached 38.91%, 42.43%, 47.59% (Cd), 29.77%, 45.84%, 57.93% (As), 41.72%, 70.45%, 77.41% (Pb) and 46.52%, 55.31%, 61.82% (Cr) using SBB, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SBB}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{SBB}$, respectively. Also, the adsorption capacity of SBB, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SBB}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{SBB}$ achieved 28.64 mg/g, 31.44 mg/g, 35.56 mg/g (Cd), 22.24 mg/g, 34.33 mg/g, 43.20 mg/g (As), 30.70 mg/g, 52.69 mg/g, 57.42 mg/g (Pb) and 34.28 mg/g, 40.27 mg/g, 45.29 mg/g (Cr), respectively. The optimal conditions for the adsorption process were achieved at 20% nano-binding ratio, solution pH 7-8 for Pb, As, Cd adsorption and 3 for Cr.
Revised: 12/5/2022	
Published: 19/5/2022	
KEYWORDS	
Absorption	
Direct Black 22	
Layered Double Hydroxide	
Mg/Al LDH-zeolite	
Zeolite	

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU THAN HOẠT TÍNH BÃ MÍA GẮN KẾT NANO Fe_3O_4 VÀ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG (Pb, As, Cr, Cd) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Văn Hữu Tập^{1*}, Nguyễn Văn Đăng¹, Phạm Hoài Linh²

¹Trường Đại học Khoa học – ĐHTH Thái Nguyên, ²Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 14/3/2022	Trong nghiên cứu này, than hoạt tính (THT) bã mía và than hoạt tính bã mía gắn kết các nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ đã được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt. Đồng thời, các vật liệu tạo thành được sử dụng nhằm loại bỏ các kim loại nặng (Pb, As, Cr và Cd) ra khỏi dung dịch nước. Đặc điểm bề mặt của vật liệu than hoạt tính bã mía $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ bã mía và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{THT}$ bã mía được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), XRD và diện tích bề mặt riêng Brunauer – Emmett – Teller (BET). Các thí nghiệm đã được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ gắn kết nano với than hoạt tính bã mía và pH dung dịch đến khả năng hấp phụ các kim loại nặng của than hoạt tính bã mía $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ bã mía và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{THT}$ bã mía. Kết quả chỉ ra rằng, than hoạt tính bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ bã mía và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{THT}$ bã mía có khả năng hấp phụ các kim loại nặng tốt. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ các kim loại nặng bởi than hoạt tính bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ bã mía và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{THT}$ bã mía đạt được tương ứng là 38,91%, 42,43%, 47,59% (Cd), 29,77%, 45,84%, 57,93% (As), 41,72%, 70,45%, 77,41% (Pb) và 46,52%, 55,31%, 61,82% (Cr). Đồng thời, dung lượng hấp phụ đạt được của các vật liệu than hoạt tính bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{THT}$ bã mía đạt tương ứng là 28,64 mg/g, 31,44 mg/g, 35,56 mg/g (Cd), 22,24 mg/g, 34,33 mg/g, 43,20 mg/g (As), 30,70 mg/g, 52,69 mg/g, 57,42 mg/g (Pb) và 34,28 mg/g, 40,27 mg/g, 45,29 mg/g (Cr). Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ đạt được ở tỉ lệ gắn kết nano 20%, pH dung dịch 7-8 đối với hấp phụ Pb, As, Cd và 3 đối với Cr.
Ngày hoàn thiện: 12/5/2022	
Ngày đăng: 19/5/2022	
TỪ KHÓA	
Bã mía	
Hấp phụ	
Kim loại nặng	
Nano	
Than hoạt tính	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5677>

* Corresponding author. Email: tapvh@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

Ô nhiễm môi trường trong khai thác và chế biến khoáng sản đang là vấn đề được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu hiện nay, đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước bởi kim loại nặng. Các kim loại nặng (Mn, Cu, Pb, Cd...) và As có trong nguồn nước làm ảnh hưởng đến môi trường sống của sinh vật, khi xâm nhập vào cơ thể đều gây tác động tiêu cực đến sức khỏe con người [1]. Nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng từ hoạt động khai thác và sản xuất thường được thải trực tiếp ra môi trường. Ví dụ, các ngành công nghiệp luyện kim loại đã tạo ra nước thải chứa nhiều các kim loại nặng độc hại bao gồm cả thủy ngân (Hg) [2]. Ngành sản xuất thuốc nhuộm cũng gây ô nhiễm Cr khá lớn. Ngoài ra, nước cũng bị nhiễm độc kim loại nặng từ các nguồn nước gần các khu công nghiệp cơ khác... Các kim loại nặng như As, Pb, Cd và Cr có ảnh hưởng đáng kể đến sức khỏe con người sau khi thâm nhập vào cơ thể qua chuỗi thức ăn [3].

Hiện nay đã có nhiều công trình và dự án nghiên cứu sử dụng các phương pháp để xử lý các ion kim loại nặng như phương pháp hấp phụ [4], phương pháp trao đổi ion [5] phương pháp sinh học [6]... Trong đó, phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp phổ biến với hiệu quả xử lý cao và tiết kiệm chi phí. Một số vật liệu đã được nghiên cứu và sử dụng trên thế giới và ở Việt Nam như zeolite, kaolinit, bentonit và bùn đỏ [7], [8].

Cho đến nay trên thế giới có nhiều nghiên cứu về ứng dụng phế phẩm nông nghiệp và công nghiệp làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng và các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước và nước thải. Đã có nhiều nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ các nguồn nguyên liệu như bã trà, bã cà phê, bùn thải, v.v. và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ độ màu, ion kim loại nặng và một số hợp chất hữu cơ trong nước mang lại các kết quả xử lý cao [9]. Đồng thời, các vật liệu hấp phụ từ phế phẩm nông nghiệp cũng được biến tính để hấp phụ các kim loại nặng trong nước và nước thải. Nhóm tác giả Tong Cai và cộng sự đã biến tính than sinh học từ vỏ cây hoa trà bằng hỗn hợp NaOH – CH₃OH để xử lý Cd và Pb trong dung dịch [10]. Nghiên cứu của Muhammad Imran và cộng sự cũng đã biến tính vật liệu hấp phụ phế phẩm nông nghiệp bằng nano sắt và HNO₃ để xử lý nước thải nhiễm Cr(VI). Kết quả của nghiên cứu cho thấy vật liệu này hiệu quả xử lý (73,35 - 93,62%) Cr(VI) với dung lượng hấp phụ đạt 77,35 mg/g [11]. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu mới chỉ là những nghiên cứu cơ bản và chỉ dừng lại ở việc biến tính bằng một hoặc vài loại hóa chất thông thường. Hiệu suất xử lý các chất kim loại chưa thực sự cao và giảm được nhiều chi phí. Đặc biệt, các nghiên cứu gắn kết các vật liệu nano với vật liệu hấp phụ từ than hoạt tính vẫn còn nhiều hạn chế về ứng dụng hoặc chưa nghiên cứu đầy đủ. Trong đó, việc gắn kết than hoạt tính với các vật liệu với nano ferrite spinel để tạo vật liệu biến tính nano mới xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy và kim loại nặng trong nước thải.

Vì thế, mục tiêu của bài báo này là nghiên cứu chế tạo các vật liệu composite giữa Fe₃O₄ hoặc Fe₃O₄@ZnO với than hoạt tính từ bã mía thân thiện với môi trường và xử lý hiệu quả các kim loại nặng trong nguồn nước.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Nguyên vật liệu

Các hoá chất NaOH, HNO₃, H₃PO₄ 85%, H₂SO₄ 98%, K₂CrO₄, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ (Merck, Đức) và dung dịch chuẩn As (Merck, Đức). Các vật liệu FeCl₂, FeCl₃ và ZnO có xuất xứ từ Đức. Pha dung dịch chứa các kim loại nặng (As, Pb, Cd, Cr) từ các hoá chất ở trên.

Bã mía thải được thu gom tại bãi thải Công ty mía đường Sơn Dương tại thôn Trại Mít, xã Hào Phú, huyện Sơn Dương, tỉnh Tuyên Quang.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp nano Fe₃O₄ và Fe₃O₄@ZnO bằng phương pháp 2 bước trên cơ sở các phương pháp đồng kết tủa hỗ trợ sol-gel. Đầu tiên tổng hợp Fe₃O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa. Sau đó tạo composite với zno là bước tiếp theo sol-gel. Các phương pháp này được tiến hành theo quy trình

nhu đã công bố của nhóm tác giả [12]. Phương pháp tổng hợp vật liệu hấp phụ: vật liệu hấp phụ từ bã mía được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân trong môi trường yếm khí ở điều kiện nhiệt độ 400°C.

Vật liệu than hoạt tính bã mía gắn kết nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt kết hợp nhiệt ở 60°C để gắn các hạt nano lên than hoạt tính bã mía. Trong quá trình này, các hạt nano Fe_3O_4 hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ được trộn với 70 ml dung dịch etanol và siêu âm trong thời gian 60 phút. Sau đó bổ sung than hoạt tính bã mía (với tỷ lệ khối lượng nano/than: 10 - 30%). Các dung dịch hỗn hợp sau đó được chuyển sang máy khuấy từ gia nhiệt 60°C trong 2 giờ với tốc độ khuấy 120 vòng/phút. Sau đó, hỗn hợp được lọc và làm khô trong 2 giờ ở 105°C để thu được than hoạt tính bã mía gắn kết nano ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$).

2.3. Đặc điểm của vật liệu

Đặc điểm của các vật liệu hấp phụ được phân tích ở tỉ lệ gắn kết tối ưu qua quá trình thực nghiệm hấp phụ các kim loại nặng. Thể tích lỗ rỗng và diện tích bề mặt của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ được xác định bằng phương pháp Brunauer – Emmett – Teller (BET) sử dụng thiết bị SA 3000 (Coulter, USA). Các nhóm chức bề mặt của vật liệu được xác định bằng cách sử dụng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FTIR-6300 hoạt động trong dải số sóng 4000–500 cm^{-1} . SEM và EDX của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ được xác định bởi máy quang phổ tán xạ năng lượng tia X (S-4800 - Hitachi, Nhật Bản) với kính hiển vi điện tử quét. Điểm đẳng điện (pH_{PZC}) thu được từ điểm giao cắt của đường cong ΔpH với pH_i tại trục hoành [10].

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Để đánh giá khả năng hấp phụ các kim loại nặng (Pb, As, Cr, Cd) của các vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$, hàng loạt thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được thực hiện trong bình tam giác 50 mL ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ các kim loại nặng trong cùng một dung dịch của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ ở các điều kiện ảnh hưởng của tỉ lệ phối trộn nano với THT bã mía và pH dung dịch, các giá trị khác cố định với hàm lượng chất hấp phụ 0,02 g/50 mL dung dịch chứa các kim loại nặng; nồng độ tổng các kim loại nặng ban đầu (dung dịch chứa đồng thời các kim loại nặng (Pb, As, Cr, Cd)) là 120 mg/L tương đương mỗi kim loại là 30 mg/L và thời gian hấp phụ là 120 phút. Các điều kiện khảo sát bao gồm: ảnh hưởng tỉ lệ nano phối trộn với THT bã mía (10, 20 và 30%) và pH dung dịch (3÷10) đến khả năng hấp phụ các kim loại nặng trong cùng một dung dịch. Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện trên máy lắc với tốc độ 120 vòng/phút và thời gian hấp phụ là 120 phút. Sau khi hấp phụ, lắng, lọc và xác định nồng độ các kim loại nặng bằng phương pháp ngọn lửa Plasma trên thiết bị ICP-OES (Model ULTIMA EXPERT) tại phòng thí nghiệm Khoa Tài nguyên và Môi trường – Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên. Từ đó tính dung lượng hấp phụ theo phương trình (1) và hiệu suất hấp phụ theo phương trình (2). Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá. Số liệu được phân tích bằng phần mềm Excel, đồ thị hấp phụ được thực hiện bằng phần mềm Origin 2021.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1); \quad H = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó: q : dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g); C_o : nồng độ kim loại nặng ban đầu (mg/L); C_e : nồng độ của kim loại nặng còn lại sau khi hấp phụ (mg/L); m : khối lượng chất hấp phụ (g); V : thể tích dung dịch kim loại nặng (L).

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Đặc điểm của vật liệu

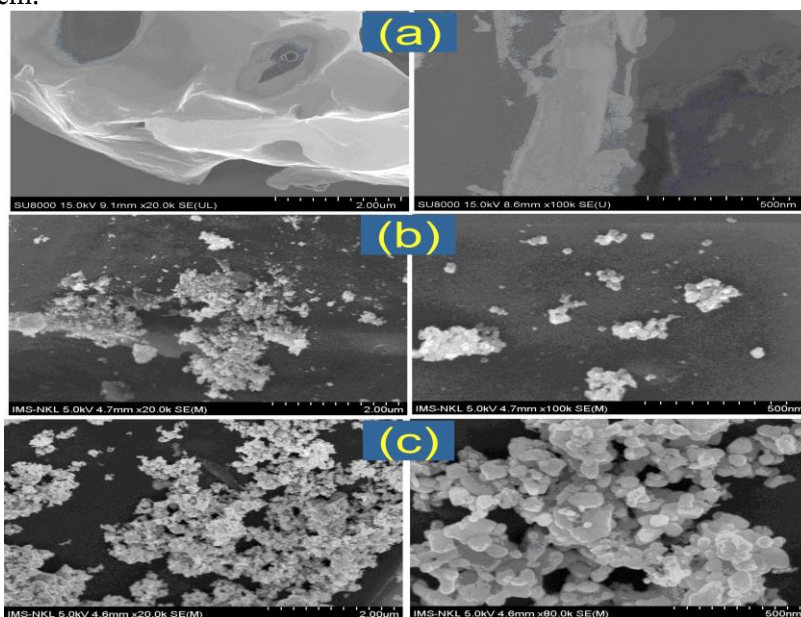
Các đặc trưng của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ được phân tích là vật liệu THT bã mía gắn kết ở tỉ lệ 20% nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$. Tỉ lệ % này được xác định qua thực nghiệm hấp phụ các kim loại nặng (Pb, As, Cr, Cd) ở nghiên cứu này. Kết quả được trình bày ở bảng 1. Các

thông số đặc trưng cho thấy, THT bã mía có diện tích bề mặt, thể tích và kích thước lỗ rỗng rất thấp tương ứng là $2,101 \text{ m}^2/\text{g}$ và $0,0079 \text{ cm}^3/\text{g}$ và $2,37 \text{ nm}$. Khi THT bã mía được gắn kết với các nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ ở tỉ lệ 20% thì diện tích bề mặt đã tăng lên tương ứng $61,62 \text{ m}^2/\text{g}$ và $73,27 \text{ m}^2/\text{g}$. Theo một số công bố trên vật liệu hạt nano Fe_3O_4 có kích thước trong vùng từ 10-15 nm, diện tích bề mặt của vật liệu này trong vùng giá trị là $(9-27 \text{ m}^2/\text{g})$ [13-14]. Như vậy có thể thấy sau khi tạo vật liệu gắn kết hai và 3 thành phần, diện tích bề mặt tăng lên đáng kể so với từng vật liệu đơn lẻ. Kết quả này đáng chú ý và có thể được giải thích như sau: các vật liệu THT có bề mặt xốp và rỗng sau khi gắn kết các hạt nano bề mặt của chúng sẽ thay đổi. Sự xuất hiện không đồng nhất các hạt nano trên bề mặt THT có thể là nguyên nhân làm thay đổi thể tích lỗ rỗng và kích thước lỗ rỗng dẫn đến tăng cường diện tích bề mặt của vật liệu gắn kết. Tuy nhiên các kết quả này cần có các nghiên cứu sâu hơn ở các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá chi tiết.

Bảng 1. Đặc trưng của vật liệu THT bã mía gắn kết nano với tỉ lệ 20%

Vật liệu	Diện tích bề mặt (m^2/g)	Thể tích lỗ rỗng trung bình (cm^3/g)	Kích thước trung bình lỗ rỗng (nm)
THT Bã mía	2,101	0,0079	2,37
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$	61,62	0,026	13,31
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$	73,27	0,068	25,97

Để nghiên cứu sâu hơn về hình thái của các hệ vật liệu chế tạo được, các ảnh SEM trên các mẫu được thực hiện. Hình 1 thể hiện ảnh SEM của các mẫu THT bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ ở tỉ lệ gắn kết 20%. Kết quả cho thấy than hoạt tính có cấu trúc xốp và thô với những lỗ rỗng tương đối rõ (Hình 1a). Sau khi được gắn kết với các hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, bề mặt của vật liệu than hoạt tính xuất hiện các hạt kích thước nhỏ cỡ 10 - 20 nm cho hệ gắn kết $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và các hạt kích thước cỡ 50 nm cho mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$. Quá trình gắn kết 20% nano Fe_3O_4 hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ với THT bã mía trong môi trường dung môi etanol và nhiệt đã làm cho bề mặt các vật liệu vẫn có cấu trúc không đồng nhất và xuất hiện các khối hạt cầu nhỏ của các nano Fe_3O_4 (Hình 1b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ (Hình 1c). Đặc biệt có thể quan sát thấy các hạt nano có kích thước nhỏ sẽ chui vào các lỗ mao quản của vật liệu THT và chiếm chỗ ở đó. Đây có thể là nguyên nhân tăng cường diện tích bề mặt của các hệ vật liệu gắn kết. Kết quả này có thể chứng tỏ khả năng gắn kết với các nano với THT bã mía là phù hợp cho hấp phụ các chất ô nhiễm.



Hình 1. Ảnh SEM của vật liệu hấp phụ THT bã mía gắn kết nano với tỉ lệ 20%: THT bã mía (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ (b) và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ (c)

Phổ EDX của vật liệu hấp phụ (Hình 2) cho thấy than hoạt tính bã mía chứa chủ yếu là C và O với tỉ lệ % tương ứng là 79,57% và 20,43%. Tuy nhiên, sự hiện diện của Fe đã được xác định qua phân tích EDX của các vật liệu gắn kết 20% nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ với THT bã mía. Cụ thể là, tỉ lệ % khối lượng của Fe chiếm 1,06% ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$) và 1,59% ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$). Đồng thời, tỉ lệ % của O cũng đã tăng lên ở $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ so với than hoạt tính bã mía ban đầu và đạt tương ứng là 27,10 và 34,00%.

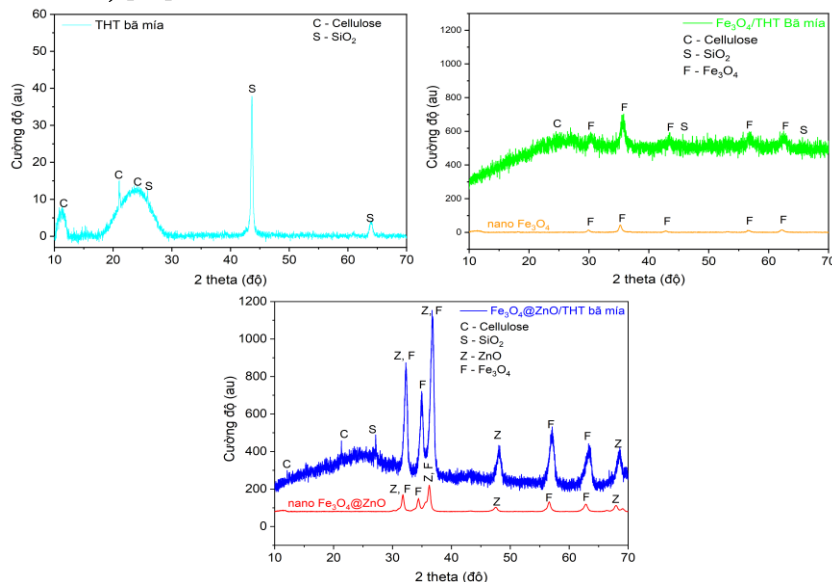
Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ của các mẫu của vật liệu THT bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ được thể hiện ở hình 3a, 3b và 3c. Từ hình 3a có thể quan sát thấy sự xuất hiện đồng thời các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho thành phần cellulose trên vật liệu THT bã mía tại góc ở đỉnh nhiễu xạ 2θ : $11,36^\circ$, 22° , $24,05^\circ$ và sự có mặt của SiO_2 ở các góc 2θ : $25,87^\circ$, $43,62^\circ$ và $64,13^\circ$. Cellulose và SiO_2 là những thành phần có trong bã mía vì thế các thành phần này thể hiện rõ qua phân tích giản đồ nhiễu xạ của các mẫu THT bã mía. Bã mía bao gồm khoảng 40 - 50% cellulose, 25 - 30% hemicelluloses và 20 - 25% lignin [15]. Một nghiên cứu khác cũng cho thấy tro bã mía có hàm lượng silica (SiO_2) cao do trong quá trình sinh trưởng, rễ cây mía hấp thụ axit silicic từ đất và vận chuyển nó về thân và lá [16]. Sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho THT đã quan sát thấy trên hai mẫu vật liệu tổ hợp còn lại là $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ ở hình 3b và 3c. Quan sát trên hình 3b và 3c thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ : $30,29^\circ$, $35,78^\circ$, $43,51^\circ$, $56,77^\circ$ và $62,49^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của Fe_3O_4 tương ứng các mặt mạng (220), (311), (422), (511) và (440) của Fe_3O_4 phù hợp với thẻ chuẩn PDF 01-071-6336 [17]. Kết quả này chứng tỏ rằng các hạt nano Fe_3O_4 đã được gắn dính thành công lên vật liệu than hoạt tính bã mía. Tương tự như vậy, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ được quan sát thấy trên hình 3c. Bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ của tinh thể Fe_3O_4 , có thể quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho ZnO tại các góc 2θ : $32,27^\circ$, $34,93^\circ$, $36,73^\circ$, $57,11^\circ$ và $63,51^\circ$. Các kết quả thu được trên giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu vật liệu chứng tỏ rằng các vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ đã được gắn dính thành công lên than hoạt tính.



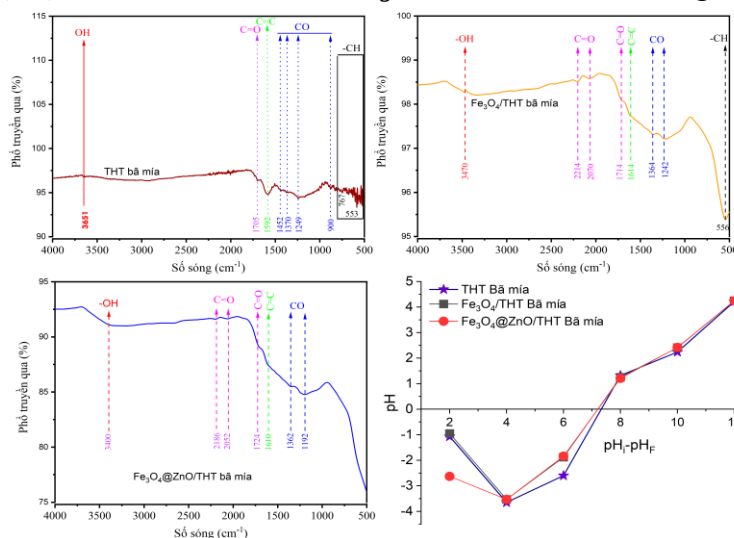
Hình 2. Phổ EDX của vật liệu THT bã mía (a) và THT bã mía gắn kết nano với tỉ lệ 20%: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ (b) và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ (c)

Phổ FTIR của THT bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ được thể hiện ở hình 4. Các nhóm chức chính của THT bã mía gồm -CH (số sóng $520-876\text{ cm}^{-1}$) [18], -CO (các số sóng 900, 1249, 1370 và 1452 cm^{-1}), C=C (số sóng 1592 cm^{-1}), C=O (số sóng 1705 cm^{-1}) [19] và -OH (số sóng 3651 cm^{-1}). Sau khi được gắn kết với các nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ thì hầu hết các nhóm chức của THT bã mía vẫn giữ được nhưng 1 số đỉnh của các nhóm chức -CH và -CO giảm đi (Hình 4). Kết quả cũng cho thấy không quan sát thấy nhóm chức -CH ở $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ do tác động của nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ trong quá trình tổng hợp với THT bã mía đã làm giải phóng và bay hơi thành phần C và H ở dạng chất hữu cơ khỏi vật liệu. Đồng thời, trên các vật liệu gắn kết nano

đều xuất hiện thêm nhóm chức C-O sau quá trình gắn kết do tương tác của vật liệu nano và ảnh hưởng của điều kiện gắn kết như môi trường dung môi etanol và nhiệt. Nhóm chức C-O hiện diện trên các đỉnh ở số sóng 2070 cm^{-1} , 2214 cm^{-1} ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$); 2052 cm^{-1} , 2186 cm^{-1} ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ZnO}/\text{THT}$ bã) [20].



Hình 3. XRD của vật liệu THT bã mía và THT bã mía gắn kết nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ZnO}/\text{THT}$ với tỉ lệ 20%



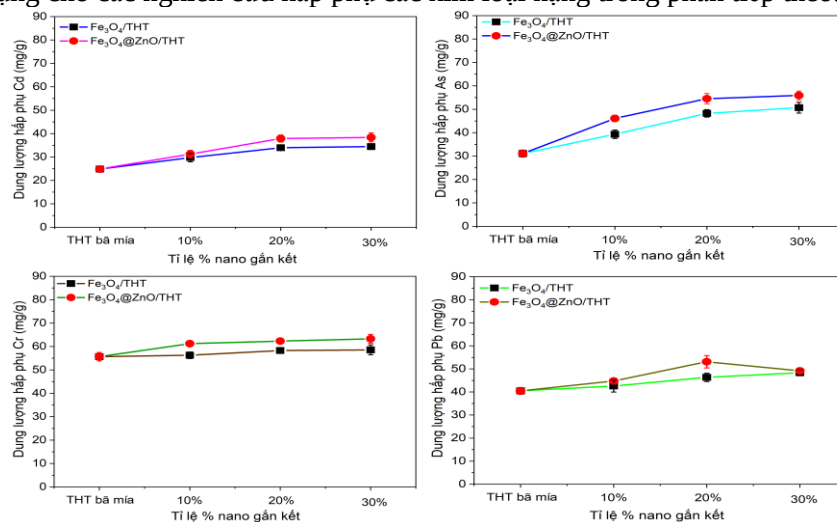
Hình 4. FTIR và pH_{PZC} của vật liệu THT bã mía và THT bã mía gắn kết nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ZnO}/\text{THT}$ với tỉ lệ 20%

Than hoạt tính bã mía có điểm đẳng điện (pH_{PZC}) là 7,4. Sau khi được gắn kết với các nano $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ZnO}/\text{THT}$ thì điểm đẳng điện của các vật liệu thay đổi không đáng kể. Giá trị pH của các vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ZnO}$ có giảm đi một chút so với vật liệu THT bã mía.

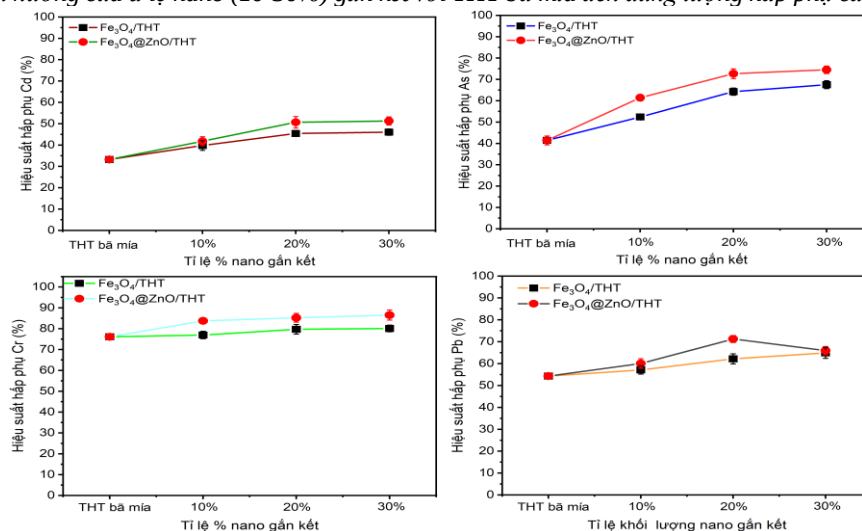
3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ gắn kết nano với than hoạt tính bã mía đến khả năng hấp phụ các kim loại nặng

Các thí nghiệm hấp phụ đồng thời các kim loại nặng trong cùng một dung dịch được thực hiện ở thời gian hấp phụ là 120 phút, pH ban đầu không điều chỉnh của dung dịch các kim loại nặng là 6,28 và nồng độ tổng các kim loại nặng là 120 mg/L. Khả năng hấp phụ các kim loại nặng của THT bã mía và THT bã mía gắn kết các nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{ZnO}$ ở các tỉ lệ 10%, 20% và 30%

được thể hiện ở hình 5 và 6. Nhìn chung, xu hướng tăng dung lượng và hiệu suất hấp phụ các kim loại nặng khi tăng tỉ lệ gắn kết nano từ 10 - 20%. Đối với cả 4 kim loại nặng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd, As, Cr và Pb đạt tương ứng là 24,86 mg/g (33,21%), 31,08 mg/g (41,41%), 55,64 mg/g (76,12%) và 40,47 mg/g (54,28%) khi được hấp phụ chỉ bằng THT bã mía không gắn kết nano. Tuy nhiên, với tỉ lệ gắn kết 20% nano, dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd, As, Cr và Pb bằng $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ đạt tương ứng là 33,98 mg/g (45,40%), 48,23 mg/g (64,26%), 58,20 mg/g (79,70%) và 46,38 mg/g (61,17%). Đối với $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$, ở tỉ lệ gắn kết 20%, dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd, As, Cr và Pb lần lượt là 37,91 mg/g (50,65%), 54,54 mg/g (72,66%), 62,30 mg/g (85,21%) và 53,11 mg/g (71,21%). Khả năng hấp phụ hầu như không tăng thêm khi tỷ lệ gắn kết lên 30% nano để hấp phụ cả 4 kim loại nặng trên. Kết quả trên có thể là do lượng hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ được nạp trên THT bã mía đã cung cấp nhiều vị trí hoạt động hơn trên bề mặt THT bã mía ban đầu, kích hoạt khả năng hấp phụ cao hơn. Tuy nhiên, tỷ lệ gắn kết quá cao dẫn đến sự phát triển bão hòa về các vị trí đang hoạt động. Do đó, khả năng hấp phụ của chất hấp phụ không tăng thêm. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, tỉ lệ gắn kết 20% có thể là phù hợp để sử dụng cho các nghiên cứu hấp phụ các kim loại nặng trong phân tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của tỉ lệ nano (10-30%) gắn kết với THT bã mía đến dung lượng hấp phụ các kim loại nặng



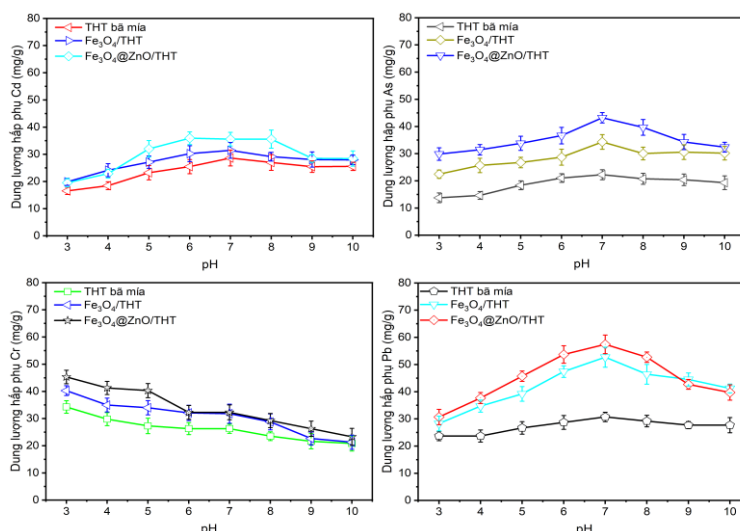
Hình 6. Ảnh hưởng của tỉ lệ nano (10-30%) gắn kết với THT bã mía đến hiệu suất hấp phụ các kim loại nặng

Dung lượng và hiệu suất hấp phụ 4 kim loại nặng trong cùng dung dịch đạt được với thứ tự từ cao đến thấp như sau: $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cd}$. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ khác nhau có thể là

do ái lực khác nhau của các ion cùng tồn tại đối với các vị trí liên kết. Như đã trình bày ở trên, giá trị pH_{PZC} của các vật liệu trong khoảng 7,4 và pH của dung dịch kim loại là 6,28. Vì thế các vật liệu hấp phụ mang điện tích dương và khả năng hấp phụ các anion tốt hơn so với các cation. Trong khoảng môi trường này, Cr sẽ tồn tại ở dạng CrO_4^{2-} [21] nên khả năng hấp phụ Cr sẽ cao hơn so với Pb, As và Cd. Ngoài ra, độ âm điện của Pb, As và Cd tương ứng là 2,33, 2,18 và 1,69 dẫn đến tác động cạnh tranh không bình đẳng của chúng trong các hệ thống khác nhau. Vì thế khả năng hấp phụ của Pb cao hơn As và Cd. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ được trình bày ở phần tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch các kim loại nặng bằng than hoạt tính bã mía gắn kết nano

Các thí nghiệm ảnh hưởng của pH dung dịch các kim loại nặng được thực hiện ở điều kiện vật liệu THT bã mía và các THT bã mía gắn kết nano Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@ZnO$ ở tỉ lệ 20%, thời gian hấp phụ là 120 phút và tổng nồng độ các kim loại nặng trong cùng một dung dịch là 120 mg/L (mỗi kim loại nặng là 30 mg/L). Các kết quả hấp phụ các kim loại nặng (Cd, As, Cr và Pb) bằng các vật liệu chế tạo từ bã mía và gắn kết nano Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@ZnO$ (THT, Fe_3O_4 /THT, $Fe_3O_4@ZnO$ /THT) thông qua ảnh hưởng của pH dung dịch cũng được thể hiện ở các hình 7 và 8 dưới đây.

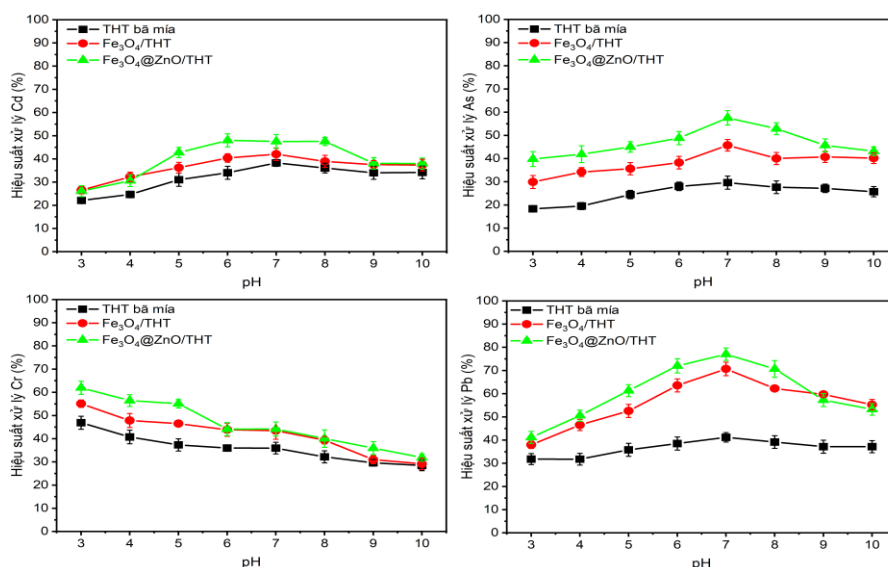


Hình 7. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến dung lượng hấp phụ đồng thời các kim loại nặng bằng THT bã mía gắn kết nano Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@ZnO$ ở tỉ lệ 20%

Nhìn chung, xu hướng biến thiên của dung lượng và hiệu suất hấp phụ các kim loại nặng trong thời gian 120 phút cũng tuân theo quy luật tăng dần từ môi trường axit đến môi trường trung tính và giảm nhẹ trong môi trường kiềm đối với 3 kim loại nặng (Cd, As và Pb) nhưng giảm dần từ môi trường axit đến môi trường kiềm đối với Cr. Như vậy, giá trị pH dung dịch đạt tối ưu cho hấp phụ xử lý các kim loại nặng Cd là 7-8, As và Pb: 7 và Cr: 3. Trong điều kiện này, dung lượng hấp phụ đạt được của các vật liệu THT bã mía, Fe_3O_4 /THT, $Fe_3O_4@ZnO$ /THT được trình bày ở bảng 3. Kết quả cũng cho thấy các vật liệu gắn kết nano với THT bã mía cho hiệu quả hấp phụ cao hơn đáng kể so với THT bã mía ban đầu. Thứ tự hiệu quả hấp phụ cũng theo thứ tự THT bã mía < Fe_3O_4 /THT < $Fe_3O_4@ZnO$ /THT.

Bảng 3. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ tại pH tối ưu đối với Cd là 8, As và Pb: 7 và Cr: 3

STT	Kim loại nặng	Dung lượng (mg/g)/hiệu suất (%) hấp phụ		
		THT bã mía	Fe_3O_4 /THT	$Fe_3O_4@ZnO$ /THT
1	Cd	28,64/38,91	28,64/42,43	35,56/47,59
2	As	22,24/29,77	34,33/45,84	43,20/57,93
3	Pb	30,70/41,72	52,69/70,45	57,42/77,41
4	Cr	34,28/46,52	40,27/55,31	45,29/61,82



Hình 8. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ đồng thời các kim loại nặng bằng THT bả mía gắn kết nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ ở tỉ lệ 20%

Nhận xét:

Kết quả đánh giá ở trên cho thấy, dung lượng và hiệu suất hấp phụ các kim loại nặng Cd, As, Pb và Cr bằng các THT bả mía cũng như các vật liệu gắn kết với nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ đều cho thấy khoảng giá trị pH dung dịch tối ưu đạt được là khoảng 7 – 8 đối với các kim loại nặng Cd, As và Pb; và 3 đối với Cr. Kết quả hấp phụ các kim loại nặng này bằng các vật liệu hấp phụ trên xảy ra do sự khác biệt về trạng thái tồn tại của các ion kim loại trong môi trường nước, mà hầu hết là các ion dương (As(III) , Cd(II) và Pb(II)) gây ra hiệu suất hấp phụ thấp trong môi trường axit. Kết quả đó là do ở mức pH thấp, các ion hydro (H^+) thể hiện sự cạnh tranh mạnh với các cation kim loại nặng trên các vị trí hoạt động của chất hấp phụ, dẫn đến giảm khả năng hấp phụ [22]. Trong khi đó, ở pH trung tính hoặc có tính kiềm thì hiệu quả hấp phụ tốt hơn vì không có sự cạnh tranh trong hấp phụ các kim loại nặng. Các cation As(III) , Cd(II) và Pb(II) dễ dàng liên kết với OH^- như As(OH)^{2+} , Cd(OH)^+ và Pb(OH)^+ trong môi trường trung tính và kiềm [23]-[25]. Mặt khác, ở các mức pH cao, điện tích của bề mặt chất hấp phụ thay đổi theo xu hướng có lợi cho sự hấp phụ các cation kim loại bởi các bề mặt tích điện âm của chất hấp phụ. Kết quả là, khả năng hấp phụ ở môi trường trung tính và kiềm thường cao hơn trong môi trường axit. Kết quả của nghiên cứu này cũng có xu hướng tương tự như các nghiên cứu đã công bố [26]-[27]. Do đó, pH từ 7-8 là tối ưu cho hấp phụ của As(III) , Cd(II) và Pb(II) trong nghiên cứu này.

Đối với Cr(VI), quá trình hấp phụ bằng các vật liệu THT bả mía cũng như các vật liệu gắn kết với nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ có một xu hướng ngược với 3 kim loại nặng trên. Dạng tồn tại của Cr(VI) phụ thuộc nhiều vào pH dung dịch. Cụ thể, Cr(VI) thường tồn tại ở các dạng anion HCrO_4^- , CrO_4^{2-} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Trong đó, với khoảng pH từ 2,0-6,0, năng lượng hấp phụ của HCrO_4^- và CrO_4^{2-} tương ứng là 2,5-0,6 kcal/mol và 2,1-0,3 kcal/mol [28]. Do đó, ở cùng nồng độ, khả năng hấp phụ các anion HCrO_4^- thuận lợi hơn CrO_4^{2-} bởi các vật liệu hấp phụ trên. Hơn nữa, anion Cr(III) dễ bị hấp phụ hơn nhờ sự liên kết với các nhóm $-\text{OH}$ trên bề mặt vật liệu. Trong điều kiện pH dung dịch kim loại nặng thấp hơn điểm đẳng điện (pH_{PZC}) của vật liệu thì các vật liệu THT bả mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ hấp phụ các anion thuận lợi hơn các cation. Vì các dạng ion của Cr trong nước là anion, lực tĩnh điện và liên kết của anion Cr(VI) với các nhóm chức có tính axit chiếm ưu thế dẫn đến tăng ái lực đối với các chất hấp phụ. Vì thế, khả năng hấp phụ đối với Cr(VI) thuận lợi hơn ở pH thấp. Trong nghiên cứu này thì pH tối ưu cho hấp phụ Cr(VI) là 3.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, THT bã mía, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$. Ưu thế của vật liệu có các hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{THT}$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ hơn so với THT bã mía là có diện tích bề mặt, thể tích lỗ rỗng cao hơn và các thành phần nano thuận lợi hơn cho hấp phụ xử lý các kim loại nặng trong nước và nước thải. Ảnh hưởng của pH dung dịch đã được nghiên cứu, kết quả là đã tìm ra các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ tại 7 – 8 đối với các kim loại nặng Cd, As và Pb; và 3 đối với Cr. Tất cả các vật liệu nghiên cứu đều có khả năng hấp phụ tốt các kim loại nặng, trong đó vật liệu có các hạt nano $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ với tỉ lệ 20% là tối ưu nhất với dung lượng hấp phụ cao nhất tại pH 8 cho kim loại Cd, 7 cho kim loại As, Pb và 3 cho kim loại Cr tương ứng là 35,56 mg/g, 43,20 mg/g, 57,42 mg/g và 45,29 mg/g. Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}/\text{THT}$ cho thấy tiềm năng trong các ứng dụng xử lý các kim loại nặng trong các nguồn nước và nước thải giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn

Các tác giả bài báo này xin cảm ơn sự tài trợ nguồn kinh phí bởi Chương trình Phát triển Vật lý năm 2020 qua đề tài mã số: ĐTDLCN.35/18.

REFERENCES

- [1] G. Yu, D. Sun, and Y. Zheng, "Health effects of exposure to natural arsenic in groundwater and coal in China: an overview of occurrence," *Environ. Health Perspect.*, vol. 115, pp. 636–642, 2007.
- [2] S. D. Rylan and E. B. Joanna, "Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review," *Miner. Engin.*, vol. 20, pp. 519–532, 2007.
- [3] J. Monisha, T. Tenzin, A. Naresh, B. M. Blessy, and N. B. Krishnamurthy, "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals," *Interdiscip. Toxicolo.*, vol. 7, no. 2, pp. 60–72, 2014.
- [4] R. Arora, "Adsorption of Heavy Metals—A Review," *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 4745–4750, 2019.
- [5] D. R. Gaikwad, "Ion exchange system design for removal of heavy metals from acid mine drainage wastewater," *Acta Montan. Slovaca Ročník.*, vol. 15, pp. 298–304, 2010.
- [6] S. R. Dhokpande, "Biological Methods for Heavy Metal Removal- A Review," *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.*, vol. 2, pp. 304–309, 2013.
- [7] D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, M. Barkat, and M. Trari, "Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, pp. 637–646, 2010.
- [8] K. O. Adebawale, I. E. Unuabonah, and B. I. Olu-Owolabi, "The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay," *J. Hazard. Mater.*, vol. 134, pp. 130–139, 2006.
- [9] T. T. D. Ngo, "Research on treatment of Cr and Ni from plating wastewater by adsorbent from rice husk," *Journal of Technology and Food Science*, vol. 21, no. 4, pp. 75–84, 2021.
- [10] C. Tong, D. Huihui, L. Xiaoli, T. Baiqing, and Z. Zhaoxia, "Insights into the removal of Cd and Pb from aqueous solutions by NaOH–EtOH-modified biochar," *Environ. Technol. Inno.*, vol. 24, pp. 102031–102042, 2021.
- [11] I. Muhammad, U. H. K. Zia, M. I. Muhammad, I. Jibrán, S. S. S. Noor, S. A. Munawar, M. Behzad, A. N. Muhammad, and R. Muhamma, "Effect of biochar modified with magnetite nanoparticles and HNO_3 for efficient removal of Cr(VI) from contaminated water: A batch and column scale study," *Environ. Pollut.*, vol. 261, pp. 114231–114244, 2020.
- [12] H. L. Pham, V. D. Nguyen, V. K. Nguyen, T. H. P. Le, N. B. Ta, D. C. Pham, Q. T. Tran, and V. T. Dang, "Rational design of magnetically separable core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ heterostructures for enhanced visible-light photodegradation performance," *RSC Adv.*, vol. 11, pp. 22317–22326, 2021.
- [13] H. D. Duong, V. N. Lam, M. T. Le, and H. H. Tran, "Synthesis of Fe_3O_4 superparamagnetic nanoparticles and the coating process on Fe_3O_4 nanoparticles," *Journal of Science - Can Tho University*, vol. 19a, pp. 38–46, 2011.
- [14] H. D. Nguyen, M. D. Tran, and T. D. Tran, "Fabrication and study of magnetic properties of Fe_3O_4 Nanoparticles applied in biomedicine," *VNU Journal of Science*, vol. 23, pp. 231–237, 2007.

- [15] J. Wenyan, X. Yihao, Z. Linye, G. Xiaoming, L. Yiwen, Y. Mei, W. Jing, and W. Guangtao, "Polyethylenimine-modified sugarcane bagasse cellulose as an effective adsorbent for removing Cu(II) from aqueous solution," *J. Appl. Poly. Scienc.*, vol. 138, pp. 1-14, 2020.
- [16] C. Prinya and R. Ubolluk, "Eco-production of silica from sugarcane bagasse ash for use as a photochromic pigment filler," *Scient. Repor.*, vol. 10, pp. 9890-9897, 2020.
- [17] K. S. Loh, A. Musa, and Z. Ishak, "Use of Fe₃O₄ Nanoparticles for Enhancement of Biosensor Response to the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid," *Sensors*, vol. 8, pp. 5775-5791, 2008.
- [18] L. P. Hoang, H. T. Van, H. Nguyen, and D. Mac, "Removal of Cr (VI) from aqueous solution using magnetic modified biochar," *New J. Chem.*, vol. 43, pp. 18663-18672, 2019.
- [19] Poonam, S. K. Bharti, and N. Kumar, "Kinetic study of lead (Pb²⁺) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent," *Appl. Water Sci.*, vol. 8, pp. 1-13, 2018.
- [20] L. H. Nguyen, X. H. Nguyen, N. D. K. Nguyen, H. T. Van, V. N. Thai, H. N. Le, V. D. Pham, N. A. Nguyen, T. P. Nguyen, and T. H. Nguyen, "H₂O₂ modified-hydrochar derived from paper waste sludge for enriched surface functional groups and promoted adsorption to ammonium," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 126, pp. 119-133, 2021.
- [21] M. S. Alfa-Sika, F. Liu, and H. Chen, "Optimization of key parameters for chromium (VI) removal from aqueous solutions using activated charcoal," *J. Soil Scien. Environ. Manag.*, vol. 1, no. 3, pp. 55-62, 2010.
- [22] B. Buhani, "Adsorption Competition between H⁺ and Cd²⁺ Ions Toward Active Sites on Ionic Imprinted Mercapto-Silica Hybrid," *J. Eksakta.*, vol. 12, pp. 32-37, 2011.
- [23] W. Huang, K. Diao, X. Tan, F. Lei, J. Jiang, B. A. Goodman, Y. Ma, and S. Liu, "Mechanisms of adsorption of heavy metal cations from waters by an amino bio-based resin derived from Rosin," *Polymers (Basel)*, vol. 11, pp. 1-14, 2019, doi: 10.3390/polym11060969.
- [24] M. Alimohammady, M. Jahangiri, F. Kiani, and H. Tahermansouri, "Highly efficient simultaneous adsorption of Cd(II), Hg(II) and As(III) ions from aqueous solutions by modification of graphene oxide with 3-aminopyrazole: Central composite design optimization," *New J. Chem.*, vol. 41, pp. 8905-8919, 2017.
- [25] H. S. Mohamed, N. K. Soliman, D. A. Abdelrheem, A. A. Ramadan, A. H. Elghandour, and S. A. Ahmed, "Adsorption of Cd²⁺ and Cr³⁺ ions from aqueous solutions by using residue of *Padina gymnospora* waste as promising low-cost adsorbent," *Heliyon*, vol. 5, pp. 87-102, 2019.
- [26] K. G. Akpomie, F. A. Dawodu, and K. O. Adebowale, "Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential," *Alexandria Eng. J.*, vol. 54, pp. 757-767, 2015.
- [27] E. Chham, M. Khouya, A. Oumam, S. Abourriche, M. Gmouh, S. Larzek, N. Elhammoudi, H. Hanafi, H. Hannache, and S. Mansouri, "The use of insoluble mater of Moroccan oil shale for removal of dyes from aqueous solution," *Chem. Int.*, vol. 4, pp. 67-77, 2018.
- [28] Z. Jin, L. Shuang, H. Meiling, S. Qing, and X. Z. H. Lianqiu, "Adsorption Properties of Magnetic Magnetite Nanoparticle for Coexistent Cr(VI) and Cu(II) in Mixed Solution," *Water*, vol. 12, pp. 446-458, 2020.