

DOI:10.22144/ctu.jvn.2020.048

## KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION CR(VI) CỦA VẬT LIỆU $Fe_3O_4@SiO_2$ VỚI $SiO_2$ TỪ TRỎ TRẤU

Lương Huỳnh Vũ Thanh<sup>1\*</sup>, Hà Quốc Nam<sup>2</sup>, Lê Phước Bảo Thơ<sup>2</sup>, Trần Nguyễn Phương Lan<sup>1</sup> và Trần Thị Bích Quyên<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup>Sinh viên khóa 41 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Cần Thơ

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Lương Huỳnh Vũ Thanh (email: lhvthanh@ctu.edu.vn)

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 07/01/2020

Ngày nhận bài sửa: 27/02/2020

Ngày duyệt đăng: 29/06/2020

### Title:

Adsorption behavior of Cr(VI) ion on  $Fe_3O_4@SiO_2$  with  $SiO_2$  originated from rice husk ash

### Từ khóa:

Cr(VI),  $Fe_3O_4$ , hấp phụ,  $SiO_2$ , trỏ trấu

### Keywords:

Cr(VI),  $Fe_3O_4$ , adsorption,  $SiO_2$ , rice husk ash

### ABSTRACT

This study is aimed to evaluate adsorption behavior of Cr(VI) ion in aqueous solution by using  $Fe_3O_4@SiO_2$  with  $SiO_2$  derived from rice husk ash. The magnetic synthesized adsorbent is generated at simple, inexpensive and environmentally friendly conditions. Scanning electron microscope (SEM) analysis illustrated that  $SiO_2$  nanoparticles,  $Fe_3O_4$  nanoparticles and  $Fe_3O_4@SiO_2$  particles were in fairly spherical shape with diameter in a range of 5 nm to 10 nm, 30 nm to 50 nm and 100 nm to 500 nm, respectively. The experimental results showed that  $Fe_3O_4@SiO_2$  particles could remove 92.49% of Cr(VI) at conditions of pH 2.5, contact time of 30 min,  $Fe_3O_4@SiO_2$  mass of 0.1 g, and Cr(VI) initial concentration of 100 mg/L. The adsorption of Cr(VI) ion onto the adsorbent can be considered as monolayer physisorption onto heterogeneous surface with maximum adsorption capacity of 166.67 mg/g. The bonding energy of adsorbent and adsorbate is 7.1795 kJ/mol, and  $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$  precipitates is adsorbed into pores of  $SiO_2$  shell can be examined as the main mechanism of the adsorption.

### TÓM TẮT

Nghiên cứu này nhằm đánh giá khả năng hấp phụ ion kim loại nặng Cr(VI) trong nước bằng hạt nano  $Fe_3O_4@SiO_2$  với  $SiO_2$  có nguồn gốc từ trỏ trấu. Vật liệu hấp phụ từ trỏ trấu được tổng hợp ở các điều kiện đơn giản, kinh tế và thân thiện với môi trường. Phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy hạt nano  $SiO_2$ , hạt nano  $Fe_3O_4$  và vật liệu hấp phụ  $Fe_3O_4@SiO_2$  có hình dạng gần hình cầu với đường kính lần lượt là 5 nm đến 10 nm, 30 nm đến 50 nm và 100 nm đến 500 nm. Kết quả hấp phụ cho thấy  $Fe_3O_4@SiO_2$  có thể loại bỏ 92,49% Cr(VI) tại pH 2,5, thời gian hấp phụ 30 phút, khối lượng  $Fe_3O_4@SiO_2$  0,1 g và nồng độ Cr(VI) ban đầu 100 mg/L. Đây là quá trình hấp phụ vật lý đơn lớp trên bề mặt không đồng nhất với dung lượng hấp phụ cực đại là 166,67 mg/g. Năng lượng liên kết giữa vật liệu hấp phụ và chất bị hấp phụ là  $E = 7,1795$  kJ/mol và kết tủa  $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$  bị hấp phụ trực tiếp trên bề mặt lỗ xốp của  $SiO_2$  được xem là cơ chế chính của quá trình hấp phụ.

Trích dẫn: Lương Huỳnh Vũ Thanh, Hà Quốc Nam, Lê Phước Bảo Thơ, Trần Nguyễn Phương Lan và Trần Thị Bích Quyên, 2020. Khả năng hấp phụ ion Cr(VI) của vật liệu  $Fe_3O_4@SiO_2$  với  $SiO_2$  từ trỏ trấu. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(3A): 9-19.

## 1 GIỚI THIỆU

Sự phát triển vượt trội của các ngành công nghiệp hiện nay trong tiến trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa của nước ta kéo theo các vấn nạn về ô nhiễm môi trường ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Trong đó, ô nhiễm kim loại nặng nói chung và ô nhiễm ion chromium (Cr) có trong nước thải của các ngành sản xuất như dệt nhuộm, thuộc da nói riêng đang là vấn đề được quan tâm. Trong nước thải, crom tồn tại chủ yếu ở hai dạng Cr(III) và Cr(VI) là những chất không có khả năng phân hủy sinh học và cực kỳ độc hại. Ion Cr(VI) có độc tính cao gấp 100 lần so với Cr(III) đối với phơi nhiễm cấp tính và mãn tính (Abadin *et al.*, 2007; Miretzky and Cirelli, 2010). Theo tiêu chuẩn Việt Nam QCVN 40:2011 về nước thải công nghiệp, hàm lượng Cr(VI) cho phép trong nước thải là 0,05 mg/L (Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2011). Ion Cr(VI) khi xâm nhập vào cơ thể người thông qua hệ hô hấp làm giảm chức năng phổi, viêm phổi, hen suyễn (Abadin *et al.*, 2007) cũng như gây ung thư và gây đột biến mạnh khi phơi nhiễm qua đường tiêu hóa (Health and Services, 1993). EPA (Environmental Protection Agency) của Hoa Kỳ thực hiện một nghiên cứu thực tế về công nhân làm việc tại nhà máy thường xuyên tiếp xúc với chromate. Các nghiên cứu dịch tễ học đã xác định rõ ràng nếu một cá nhân liên tục hít thở trong môi trường chứa 0,8 mgCr/m<sup>3</sup> có nguy cơ gây ung thư cao gấp một triệu lần so với bình thường (EPA, 1999).

Các kỹ thuật để loại bỏ Cr(VI) trong nước thải bao gồm kết tủa hóa học, phương pháp trao đổi ion, công nghệ lọc màng, thẩm thấu ngược, tuyển nổi, phương pháp điện hóa và quang xúc tác (Fu and Wang, 2011; Wang, *et al.* 2015a; Feng *et al.*, 2018; Jiang *et al.*, 2018). Mặc dù các phương pháp này có hiệu quả cao nhưng với quá trình phức tạp, chi phí cao vì thế chúng bị hạn chế ứng dụng thực tế. Chính vì vậy, hấp phụ tuy là một phương pháp truyền thống nhưng vẫn được ưu tiên sử dụng như một giải pháp thực tế và kinh tế để xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng bởi tính linh hoạt và phù hợp đối với hầu hết quá trình xử lý nước thải thực tế hiện nay. Ngoài các vật liệu hấp phụ truyền thống như than hoạt tính, kaolinite, lignin, zeolite (Lu *et al.*, 2017; Rathnayake *et al.*, 2017; Feng *et al.*, 2018; Xiong *et al.*, 2018), hiện nay với sự phát triển của công nghệ nano, vật liệu nano nói chung và vật liệu nano từ tính nói riêng đang dần thay thế các vật liệu hấp phụ truyền thống. Với tính chất siêu thuận từ, diện tích bề mặt riêng lớn, hoạt tính xử lý cao, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đang được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu như xử lý

As(V) (Sheikhmohammadi *et al.*, 2018), Methylene blue (Saini *et al.*, 2018) và Pd(II) (Wang *et al.*, 2016b).

Tuy nhiên để đảm bảo độ ổn định từ tính và nhằm tránh kết tụ các hạt, vật liệu từ tính Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thường được phủ một lớp chất mang. Sự bao bọc các nguyên tử bề mặt của hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bằng các chất hoạt động bề mặt hoặc bằng lớp vỏ vật liệu khác (polymer, silicon) có tác dụng trung hòa các liên kết hời, các nút khuyết nguyên tử trên bề mặt của các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, có tác động tích cực đến tính chất vật lý, hóa học của chúng (Wang *et al.*, 2016b). Trong đó, chất mang SiO<sub>2</sub>, đặc biệt là SiO<sub>2</sub> có nguồn gốc từ phụ phẩm nông nghiệp được quan tâm nghiên cứu, không những có vai trò như một lớp vỏ bảo vệ, bền và ít độc hại mà còn làm giảm ảnh hưởng của môi trường bên ngoài cũng như các quá trình liên quan đến hạt tải điện trong tinh thể nano.

Trong nghiên cứu này, một quá trình xử lý sẽ được tiến hành để đánh giá khả năng loại bỏ ion Cr(VI) trong nước bằng phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> được tổng hợp đơn giản với SiO<sub>2</sub> có nguồn gốc từ tro trấu mà không sử dụng bất kỳ tiền chất cũng như dung môi đắt tiền nào khác.

## 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 Nguyên liệu

Muối ferric(III) chloride (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), sodium hydroxide (NaOH), chlorhydric acid (HCl), và dung dịch amoniac (NH<sub>4</sub>OH) được mua từ Hóa chất Xilong. Sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) và poly vinyl pyrrolidone (PVP) có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich. Đối với thí nghiệm tổng hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> được phân tách từ tro trấu đã được thu mua trên địa bàn thành phố Cần Thơ.

### 2.2 Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), phân tích nhiệt trọng lượng (TG/DTG), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM), được dùng để xác định tính chất lý hóa, cấu trúc tinh thể cũng như hình thái học của các hạt SiO<sub>2</sub> NPs, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. Ngoài ra, quang phổ tử ngoại và nhìn thấy (UV-Vis) dùng để xác định nồng độ dung dịch Cr(VI) trước và sau khi hấp phụ bởi vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.

### 2.3 Tổng hợp SiO<sub>2</sub> Nanoparticles

Các hạt SiO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học (Nguyễn Trí Tuấn và *ctv.*, 2014). Giai đoạn đầu của quá trình này là chiết xuất SiO<sub>2</sub>

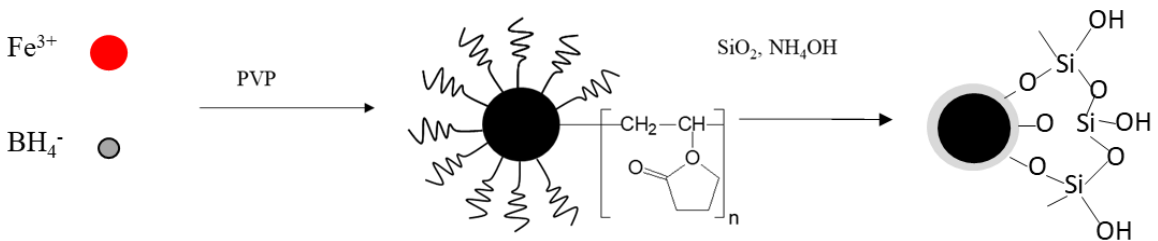
từ tro trấu dưới dạng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bằng dung dịch  $\text{NaOH}$ . Đầu tiên, 10 g tro trấu được khuấy với 100 mL  $\text{NaOH}$  3 M ở  $200^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Một dung dịch nhớt màu vàng đã thu được sau khi lọc phần chất rắn không phản ứng. Giai đoạn thứ hai của quá trình là kết tủa  $\text{SiO}_2$ . Các hạt  $\text{SiO}_2$  được kết tủa từ dung dịch  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bằng cách axit hóa bằng  $\text{HCl}$  2,5 M. Việc bổ sung acid được thực hiện rất chậm cho đến khi pH của dung dịch đạt 6,0 để thu kết tủa  $\text{SiO}_2$  trắng. Các hạt  $\text{SiO}_2$  này sẽ được rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol. Cuối cùng, kết tủa ướt được sấy khô ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ.

**2.4 Tổng hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$**

Trong nghiên cứu này, một phương pháp đơn giản để che phủ các lõi từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bằng  $\text{SiO}_2$  đã được

đề xuất mà không sử dụng bất kỳ tiền chất của  $\text{SiO}_2$  cũng như dung môi đất liền nào. Đầu tiên, 54 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  được hòa tan trong 50 mL PVP 1% khi khuấy và sau đó 50 mL  $\text{NaBH}_4$  0,5 M được thêm vào dung dịch thu được và nhiệt độ được tăng lên  $80^\circ\text{C}$  trong 15 phút. Màu của dung dịch chuyển từ sáng sang tối ngay sau đó. Tiếp theo, 20 mg  $\text{SiO}_2$  được thêm vào hỗn hợp phản ứng trên và pH được kiểm soát khoảng 12 bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%.

Vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  được tổng hợp trong 2 giờ ở nhiệt độ trên, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng và được rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol. Sản phẩm được sấy khô ở  $50^\circ\text{C}$  trong điều kiện chân không (0,5 atm) trong 6 giờ.



**Hình 1: Quy trình tổng hợp nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$**

**2.5 Hấp phụ**

Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cr(VI)}$  được khảo sát ở điều kiện tĩnh, bằng cách sử dụng phương pháp luân phiên từng biến để xác định điều kiện tối ưu cho quá trình. Yếu tố pH được thay đổi từ 2,0 đến 6,0 bằng cách sử dụng dung dịch  $\text{KOH}$  và  $\text{HCl}$ , nồng độ chất bị hấp phụ thay đổi từ 20 - 150 mg/L và liều hấp phụ 0,01 - 0,2 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  trong thời gian từ 15 - 75 phút. Nồng độ ion  $\text{Cr(VI)}$  sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp UV-Vis sau khi được ly tâm nhiều lần để loại bỏ chất hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ  $q_c$  (mg/g) và hiệu suất hấp phụ  $H$  (%) của  $\text{Cr(VI)}$  bởi vật liệu hấp phụ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  được tính theo công thức (Kastner *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2018):

$$q_c = \frac{(C_o - C_c)V}{m} \quad (I)$$

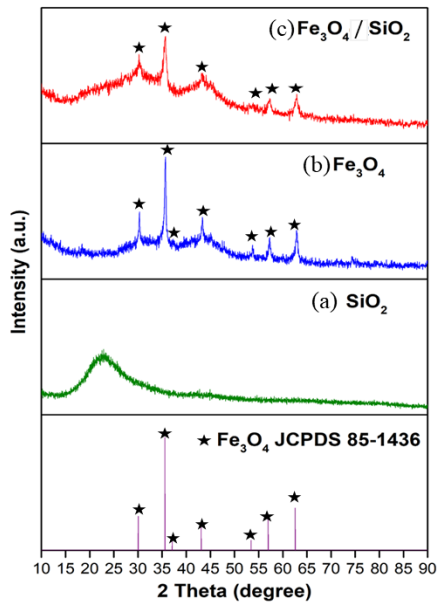
$$H = \frac{(C_o - C_c)}{C_o} \times 100\% \quad (II)$$

Với  $q_c$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ,  $C_o$  (mg/L),  $C_c$  (mg/L) lần lượt là nồng độ  $\text{Cr(VI)}$  trước và sau khi hấp phụ,  $V$  (mL) là thể tích dung dịch hấp phụ,  $m$  (g) là khối lượng chất hấp phụ.

**3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1 Nhiễu xạ tia X (XRD)**

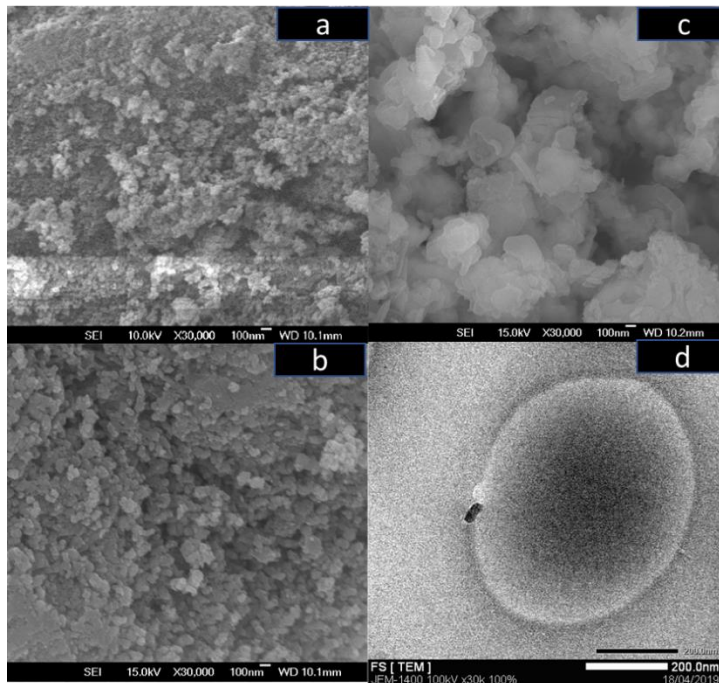
Kết quả phân tích XRD của mẫu  $\text{SiO}_2$  NPs (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (b) và  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  (c) được thể hiện qua Hình 2a chỉ ra rằng một đỉnh vô định hình tương ứng với góc  $2\theta = 23^\circ$  đặc trưng cho pha vô định hình của  $\text{SiO}_2$  đã được ghi nhận (Morel *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2014). Hình 2b cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 30,3^\circ$ ;  $35,7^\circ$ ;  $43,4^\circ$ ;  $53,8^\circ$ ;  $57,3^\circ$  và  $62,9^\circ$  đặc trưng cho các pha của các vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được đánh dấu tương ứng với các chỉ số miler (220), (311), (400), (422), (511) và (440) được tìm thấy trong mẫu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Morel *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2014). Kết quả này phù hợp với phổ chuẩn (JCPDS No. 851436). Cùng với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , một đỉnh vô định hình của  $\text{SiO}_2$  cũng đã được ghi nhận tại góc  $2\theta = 23^\circ$  mà không xuất hiện các peak nhiễu xạ lạ nào (Hình 2c) cho thấy có sự tạo thành lớp  $\text{SiO}_2$  lên bề mặt của các hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mà không làm biến đổi tính chất của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , và kết quả này tương tự như các nghiên cứu trước đây đã được công bố (Choolaei *et al.*, 2012; Venkateswaran *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014).



**Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của SiO<sub>2</sub> NPs (a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs(b) và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (c)**

**3.2 Kính hiển vi quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)**

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu SiO<sub>2</sub> NPs (a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs (b), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (c) được thể hiện qua ảnh SEM trong Hình 3. Quan sát SEM của các mẫu cho thấy các hạt SiO<sub>2</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được tổng hợp với hình thái học dạng gần như hình cầu, độ đồng nhất cao và đường kính lần lượt trong khoảng 5 nm – 10 nm và 30 nm – 50 nm. Bên cạnh đó, mặc dù không sử dụng những tiền chất đắt tiền và dung môi như phương pháp Stocber, các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> có kích thước (100 nm - 500 nm) gần như tương đồng với các nghiên cứu của Rahman *et al.*, (2015) và Subhan *et al.*, (2019). Sự bao phủ bề mặt lõi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs bởi SiO<sub>2</sub> được thể hiện qua ảnh TEM (Hình 3d). Các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> tương phản tối do bản chất tinh thể của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, được phân phối trong SiO<sub>2</sub> với độ tương phản sáng không những làm cho lõi từ ổn định hơn mà còn tránh sự ăn mòn và giữ độ phân tán ổn định so với hạt trần Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mà không có sự bảo vệ của SiO<sub>2</sub> (Wang *et al.*, 2016b).



**Hình 3: Kính hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu SiO<sub>2</sub> NPs (a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs (b), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (c) với độ phóng đại 30.000 lần và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (d)**

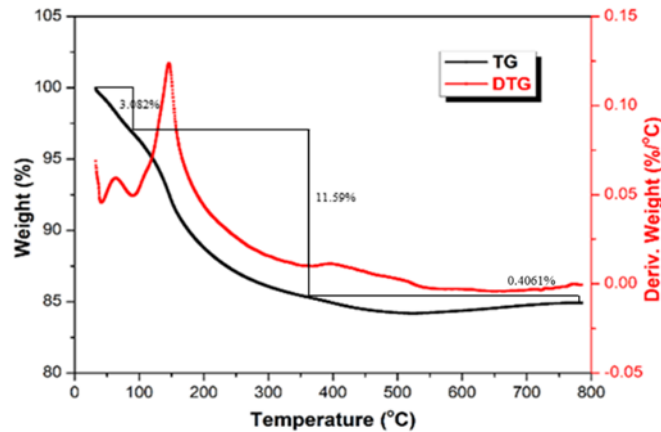
**3.3 Phân tích nhiệt trọng lượng TG/DTG**

Hình 5 là kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TG/DTG của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. Quá trình mất khối lượng của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> từ 30°C – 800°C gồm

3 giai đoạn chính. Giai đoạn I: sự mất 3,03% khối lượng từ 30°C – 100°C là quá trình mất nước vật lý diễn ra trong mẫu. Nguyên nhân là do bản thân SiO<sub>2</sub> có cấu trúc lỗ xốp nên có khả năng hút ẩm mạnh

(Abbas *et al.*, 2014). Giai đoạn II: khi nhiệt độ trên 100°C có sự mất nước hóa học diễn ra (Bakheet and Zhu, 2017), lúc này sự mất khối lượng là 11,59%. Ở giai đoạn cuối của quá trình từ 350°C đến 800°C sự tăng 0,41% khối lượng đã được ghi nhận. Vì trong quá trình tổng hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, một phần ion Fe<sup>3+</sup> bị khử bởi NaBH<sub>4</sub> về dạng ion Fe<sup>0</sup> chưa bị oxy hóa thành

pha Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, khi có tác dụng của nhiệt độ cao, phản ứng oxy hóa lúc này tiếp tục diễn ra làm tăng khối lượng của mẫu. Tuy nhiên, sự tăng khối lượng này không nhiều, điều này chứng tỏ mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> được tổng hợp chứa thành phần Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cao và có khả năng chịu được nhiệt độ cao.



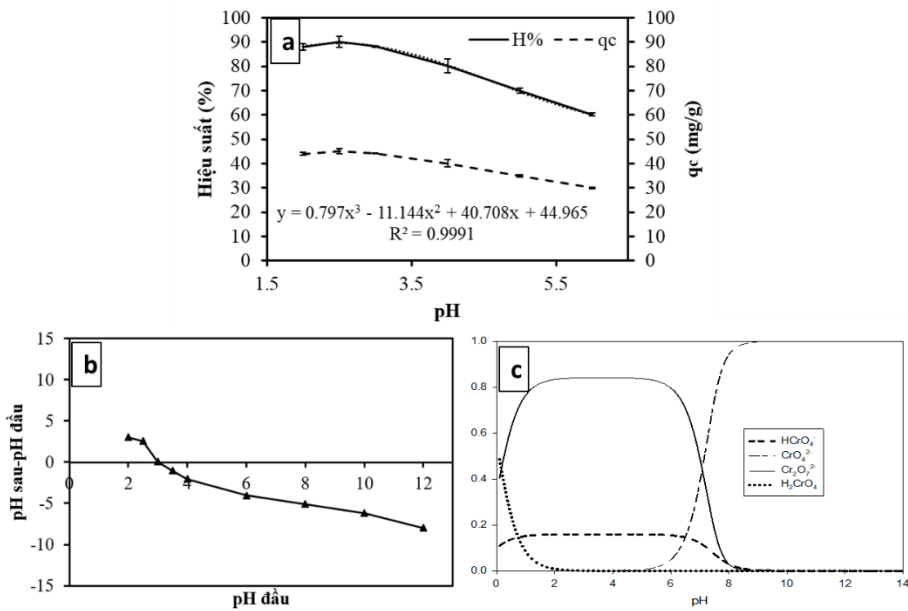
Hình 4: Phân tích nhiệt trọng lượng TG/DTG của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

### 3.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion Cr(VI) bởi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

#### 3.4.1 Ảnh hưởng của pH

Giá trị pH của dung dịch có sự ảnh hưởng đáng kể đến khả năng bị hấp phụ của các chất, do đó việc sử dụng vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> hấp phụ ion Cr(VI) trong nước đã được tiến hành với sự thay đổi của pH từ 2,0 – 6,0. Kết quả cho thấy hiệu suất của quá trình hấp phụ đã thay đổi lớn khi tiến hành hấp phụ Cr(VI) bằng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> và tuân theo phương trình  $y = 0,797x^3 - 11,144x^2 + 40,708x + 44,965$  ( $R^2 = 0,9991$ ). Dung lượng hấp phụ cũng như hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cực đại 45 mg/g và 90,1% tại pH 2,5, và giảm dần (88,11% xuống 60,08%) khi tăng dần pH từ 3,0 – 6,0). Điều này là do trong khoảng pH tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ ion Cr(VI) mang điện âm không những tích điện cùng dấu với Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (Hình 6b) mà còn bị cạnh tranh bề mặt hấp phụ bởi ion OH<sup>-</sup> khi tăng pH dẫn đến hiệu suất của quá trình giảm. Dựa vào sự phân bố các dạng

ion của Cr(VI) được thể hiện qua Hình 6c, ở pH khoảng 2,5, Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng ion dichromate (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) và hydro chromate (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) là các anion có kích thước tương đối nhỏ và dễ dàng hấp phụ. Trong khoảng pH 2,0 – 4,0, Cr(VI) đã dần chuyển sang dạng chromic acid (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), là một anhydride đa vòng có kích thước lớn và khó hấp phụ hơn (Zhu *et al.*, 2017) do đó dung lượng hấp phụ ở giá trị pH này thấp hơn khi ở pH 2,5. Ngoài ra, Cr(VI) có thể chuyển hóa thành CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> cực kỳ khó xử lý khi pH từ 5,0 – 6,0. Nếu so sánh ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> thì cả hai đều mang giá trị điện tích là -2, nhưng ion dichromate có 2 nguyên tử chromium nên khi hấp phụ chromium thì vật liệu hấp phụ cần 2 tâm hấp phụ để loại bỏ 2 nguyên tử chromium dưới dạng dichromate, nhưng lại chỉ có thể loại bỏ 1 nguyên tử chromium dưới dạng CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Vì thế, hiệu suất hấp phụ Cr(VI) có giá trị kém nhất trong khoảng pH 5,0 – 6,0.

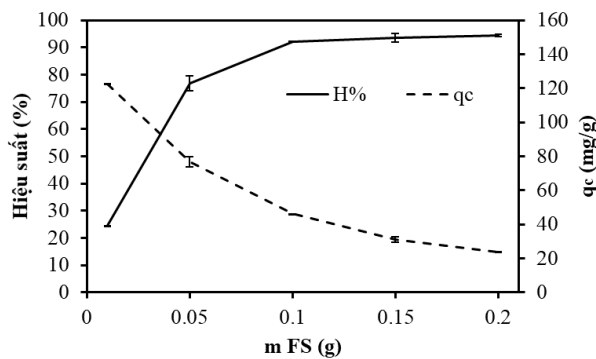


**Hình 5:** Đồ thị biến diễn sự ảnh hưởng của pH đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của  $Fe_3O_4@SiO_2$  (a), sự phụ của  $\Delta pH = pH_{sau} - pH_{đầu}$  theo  $pH_{đầu}$  (b) và sự phân bố các dạng ion của Cr(VI) theo pH (c)

3.4.2 Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Hình 7 biểu diễn sự ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ ( $Fe_3O_4@SiO_2$ ) đến hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ Cr(VI). Khi tăng khối lượng chất hấp phụ từ 0,01 g – 0,2 g  $Fe_3O_4@SiO_2$  thì hiệu suất hấp phụ tăng từ 24,50% đến 94,48% và dung lượng hấp phụ giảm từ 122,49 mg/g xuống còn 23,62 mg/g. Khi lượng  $Fe_3O_4@SiO_2$  là 0,1 g thì hiệu suất hấp phụ đạt 92,09% và giữ gần như không đổi khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ lên đến 0,2 g. Nguyên nhân được cho là khi lượng chất hấp phụ ít thì số lượng tâm hấp phụ không nhiều nên xảy ra

hiện tượng hấp phụ đa lớp dẫn đến hiệu suất hấp phụ kém, nhưng dung lượng hấp phụ rất lớn. Tuy nhiên, khi tăng dần chất hấp phụ thì hiệu suất tăng là do số tâm hấp phụ đã đủ, do đó quá trình hấp phụ đơn lớp dần chiếm ưu thế hơn quá trình đa lớp, nhưng lại làm giảm dung lượng hấp phụ. Thêm vào đó, khi số tâm hấp phụ đã đủ cũng như quá trình cân bằng hấp phụ diễn ra thì hiệu suất sẽ ít bị biến đổi vì thế khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng từ 0,1 g lên 0,2 g thì sự chênh lệch hiệu suất hấp phụ chỉ là 1%. Vì vậy, khối lượng 0,1 g  $Fe_3O_4@SiO_2$  là tối ưu trong khoảng khảo sát trên và được giữ để tiến hành khảo sát ảnh hưởng nồng độ chất bị hấp phụ.

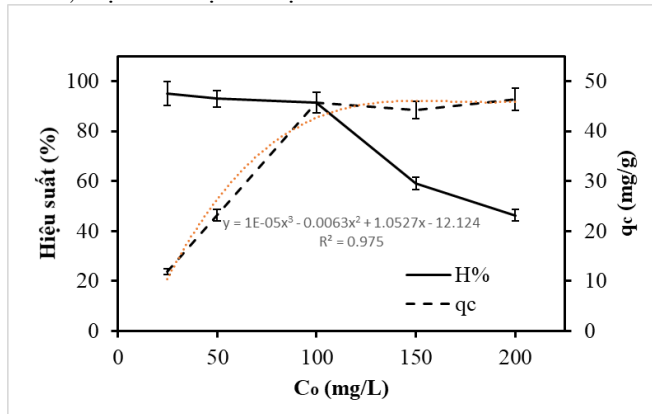


**Hình 6:** Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của  $Fe_3O_4@SiO_2$

3.4.3 Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ

Sự phụ thuộc của dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) bằng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> bởi nồng độ ban đầu Cr(VI) được thể hiện qua Hình 8. Khi tăng nồng độ từ 25 mg/L đến 100 mg/L, hiệu suất hấp phụ giảm từ 95,01% xuống 91,5%, từ đó nhận thấy sự thay đổi không đáng kể và quá trình trở nên ổn định do lượng chất hấp phụ sử dụng đã đáp ứng đủ số tâm hấp phụ. Khi tăng nồng độ từ 100 mg/L lên 200 mg/L quá trình hấp phụ đã lóp diễn ra, mặt khác sự có mặt

đồng thời của ion Cr(VI) ở nồng độ cao làm che chắn không gian dẫn đến việc hạn chế quá trình tiếp xúc của chất bị hấp phụ đến bề mặt hấp phụ làm giảm 45,16% hiệu suất của quá trình từ 91,5% (C<sub>o</sub> = 100 mg/L) xuống 46,34% (C<sub>o</sub> = 200 mg/L). Bên cạnh đó, dung lượng hấp phụ tăng 33,87 mg/g tại C<sub>o</sub> = 100 mg/L so với C<sub>o</sub> = 25 mg/L và gần như không đổi khi tăng nồng độ của Cr(VI). Từ kết quả trên chọn nồng độ ban đầu Cr(VI) 100 mg/L là tối ưu cho quá trình nhằm đảm bảo cân bằng giữa hiệu suất và dung lượng hấp phụ.

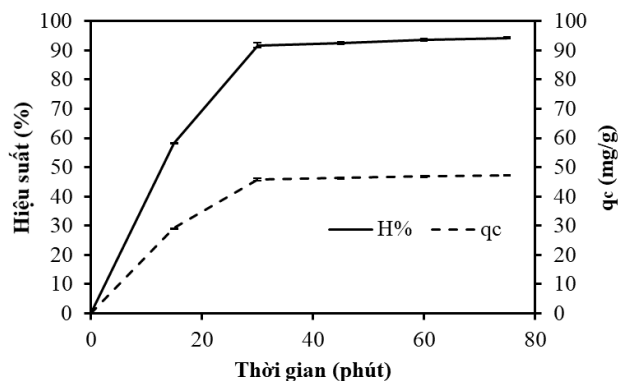


Hình 7: Đồ thị biến đổi sự ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

3.4.4 Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Hình 9 biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. Kết quả trên cho thấy rằng 15 phút là chưa đủ để Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> có thể hấp phụ tối ưu Cr(VI) do chất bị hấp phụ chưa đủ thời gian để khuếch tán đến bề mặt hấp phụ. Điều này được thể hiện qua hiệu suất hấp phụ (58,30%) và dung lượng

hấp phụ (29,15 mg/g) thấp hơn rất nhiều so với ở 30 phút. Ở 30 phút, hiệu suất và dung lượng hấp phụ lần lượt đạt 92,49% và 46,25 mg/g và gần như ổn định cho khoảng thời gian tiếp theo của quá trình hấp phụ. Điều này là do 30 phút đã đủ để cho quá trình xảy ra gần như hoàn toàn, lúc này quá trình hấp phụ gần như tiến đến trạng thái cân bằng nên hiệu suất tăng rất ít, chỉ tăng 1,79% khi tiếp tục tăng thời gian hấp phụ thêm 30 phút.



Hình 8: Đồ thị biến đổi sự ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

3.4.5 Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Bảng 1, quá trình hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> tuân theo phương trình Freundlich với giá trị R<sup>2</sup> = 0,9770. Điều này một phần có thể giải thích là do sự bao phủ bề mặt các lỗ từ bằng SiO<sub>2</sub> là chưa thật sự đồng đều làm cho bề mặt hấp phụ không đồng nhất dẫn đến các tâm hấp phụ mạnh yếu khác nhau. Các tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn và liên kết với các tiểu phân xảy ra trước dẫn đến một trung tâm hoạt động có thể liên kết một lúc nhiều tiểu phân. Điều này đi ngược lại với giả thuyết của phương trình Langmuir: mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân; bề mặt hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên

các trung tâm là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

**Bảng 1: Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich cho quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>**

	Đẳng nhiệt Langmuir	Đẳng nhiệt Freundlich
R <sup>2</sup>	0,9289	R <sup>2</sup> 0,9770
R <sub>L</sub> (L/mg)	0,0350	1/n 0,5798
q <sub>max</sub> (mg/g)	166,67	K <sub>F</sub> 2,8236

Thông qua các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được thể hiện qua

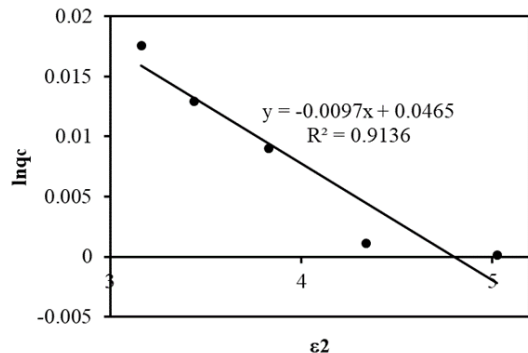
**Bảng 2: Tóm tắt các công trình nghiên cứu hấp phụ Cr(VI) bởi các vật liệu khác nhau**

Vật liệu hấp phụ	pH	q <sub>max</sub> (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Chức năng hóa nhóm amino lên các ống nano Titanate	5,4	153,85	(Wang <i>et al.</i> , 2013)
Hạt nano Polyethylenimine/magnetic	2 - 3	83,33	(Pang <i>et al.</i> , 2011)
EDA-MPMs	2,0	253	(Wang <i>et al.</i> , 2015b)
MSCGE	2,0	171,5	(Bhaumik <i>et al.</i> , 2011)
Silica gelatin	4,0	56,15	(Thakur and Chauhan, 2014)
Hạt nano Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,0	20,163	(Rajput <i>et al.</i> , 2016)
Polydopamine/Chitosan/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,0	151,51	(Wang <i>et al.</i> , 2016a)
Ethylenediamine-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,0	81,50	(Fang <i>et al.</i> , 2014)
1 : 1 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> @PmPDs	2,0	508	(Abbas <i>et al.</i> , 2014)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	2,5	166,67	Nghiên cứu này

Từ Bảng 2, dung lượng hấp phụ cực đại (166,67 mg/g) ion Cr(VI) của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> là khá cao so với hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (20,163 mg/g), silica gelatin (56,15 mg/g), ethylenediamine- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (81,5 mg/g), hạt nano polyethylenimine/magnetic (83,33 mg/g), và polydopamine/chitosan/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (151,51 mg/g). Với các vật liệu hấp phụ dựa trên nền từ tính (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), quá trình biến tính với SiO<sub>2</sub> trong nghiên cứu này đã cho thấy tính vượt trội trong việc hấp phụ ion kim loại nặng Cr(VI) trong nước. Ngoài ra, khả năng hấp phụ cực đại của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> cũng cho thấy khả năng hấp phụ vượt trội so với ống nano Titanate được chức năng hóa với nhóm amino (153,85 mg/g), và khá tương đồng so với MSCGE (171,5 mg/g), nhưng lại kém xa so với EDA-MPMs (253 mg/g) và 1:1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>@PmPDs (508 mg/g). Nói tóm lại, việc biến tính SiO<sub>2</sub> trên vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cho thấy việc cải tiến khả năng hấp phụ ion Cr(VI) của các vật hấp phụ trên nền Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã được công bố.

Với kết quả tính toán từ mô hình đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich (Hình 10) có thể khẳng định quá trình hấp phụ Cr(VI) trên bề mặt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> là quá trình hấp phụ vật lý với giá trị năng lượng liên kết E = 7,1795 kJ/mol. Quá trình hấp phụ diễn ra chủ yếu trên bề mặt của SiO<sub>2</sub> bao quanh các lỗ từ.

Với cấu trúc lỗ xốp đặc trưng của mình SiO<sub>2</sub> cho phép các ion Cr(VI) khuếch tán vào các lỗ xốp và được giữ ở đây, ngoài ra còn lực liên kết tĩnh điện, lực Van der Waals cũng là nguyên nhân giúp các phân tử ion Cr(VI) bị giữ lại trên bề mặt vật liệu hấp phụ (Wang *et al.*, 2010).

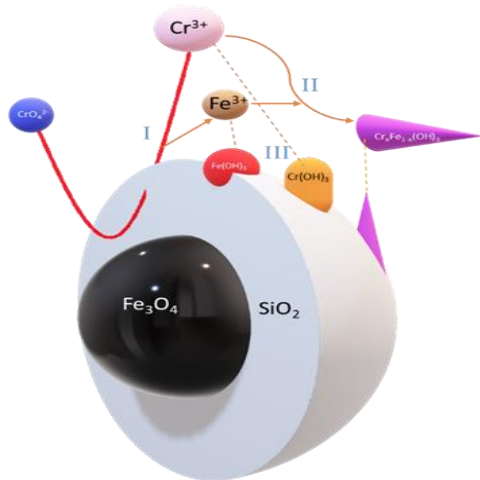


**Hình 9: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Dubinin-Radushkevich**

Với giá trị R<sup>2</sup> của phương trình Dubinin-Radushkevich là R<sup>2</sup> = 0,9136 tuy có độ chính xác cao nhưng vẫn chưa tuyệt đối (R<sup>2</sup> < 1) là do quá trình hấp phụ có thể đã diễn ra thông qua việc trao đổi ion, ngoài ra với bề mặt hấp phụ không đồng nhất các lỗ



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> không được che phủ bởi SiO<sub>2</sub> thể hiện từ tính mạnh mẽ (Rahman *et al.*, 2015). Với năng lượng vùng cấm thấp, việc hình thành các gốc tự do diễn ra mạnh mẽ khi có tác động của năng lượng bên ngoài (ánh sáng) quá trình khử Cr(VI) thành Cr(III) có thể đã được diễn ra (Zhang *et al.*, 2012). Do đó, có thể giải thích với R<sup>2</sup> < 1 ngoài quá trình hấp phụ vật lý chiếm ưu thế trong quá trình xử lý Cr(VI) bằng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> còn có quá trình hấp phụ hóa học và sự khử một phần Cr(VI) thành Cr(III).



**Hình 10: Mô tả quá trình hấp phụ ion Cr(VI) bởi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>**

Cơ chế của quá trình xử lý ion Cr(VI) bởi vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> được mô tả qua Hình 11. Ở giai đoạn đầu của quá trình các ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sẽ bị khử bởi tác nhân Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> để hình thành các ion Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> và OH<sup>-</sup>. Sau đó, dưới tác dụng của môi trường kiềm, Cr<sup>3+</sup> và Fe<sup>3+</sup> kết tủa ở dạng Cr(OH)<sub>3</sub>(r) và Fe(OH)<sub>3</sub>(r). Hơn nữa, các ion Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> và OH<sup>-</sup> có thể kết hợp đồng thời để hình thành phức Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>(r) (Wu *et al.*, 2015). Tất cả các kết tủa này sẽ bị hấp phụ trực tiếp trên bề mặt lỗ xốp của SiO<sub>2</sub>.

#### 4 KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Vật liệu hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đã được tổng hợp thành công với nguồn SiO<sub>2</sub> được thu hồi từ tro trấu bằng phương pháp đơn giản mà không sử dụng dung môi hay tiền chất đắt tiền. Các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> có dạng hình cầu với đường kính từ 100 nm đến 500 nm mà không có sự thay đổi pha của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles diễn ra trong Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. Hơn 90% Cr(VI) từ dung dịch ban đầu có nồng độ 100 mg/L đã bị hấp phụ bằng 0,1 g vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> trong thời gian 30 phút ở pH 2,5. Cơ chế chính của quá trình hấp phụ Cr(VI) bằng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> là quá trình hấp phụ vật lý với q<sub>max</sub> = 166,67 mg/g. Bên cạnh đó nhằm mục đích mở rộng phạm vi ứng dụng của vật

liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> cần chức năng hóa bề mặt vật liệu thêm một số vật liệu khác như: bạc (để tăng khả năng kháng khuẩn), chitosan (tăng khả năng tương thích sinh học), nhóm -NH<sub>2</sub> (tăng hoạt tính hấp phụ). Hơn nữa có thể thử nghiệm hoạt tính xử lý của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> đối với một số chất gây ô nhiễm khác như : As, Cu, Hg, Pd.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

Abadin, H., A. Ashizawa, Y. Stevens et al., 2007. Toxicological Profile for Lead. In: Abadin, H. (Ed.). Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US). Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR) toxicological profiles.

Abbas, M., B.P. Rao, M.N. Islam, S. Naga, M. Takahashi and C. Kim, 2014. Highly stable-silica encapsulating magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) synthesized using single surfactantless-polyol process. *Ceramics International* 40(1): 1379-1385.

Bakheet, A.A.A.A. and X. Zhu, 2017. Separation/analysis of congo red by using poly (ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with fluorescence spectrophotometry. *Science* 5(6): 113-118.

Bhaumik, M., A. Maity, V. Srinivasu and M.S. Onyango, 2011. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials* 190(1-3): 381-390.

Chen, Y., B. Wang, J. Xin, P. Sun and D. Wu, 2018. Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by modified biochar derived from *Enteromorpha prolifera*. *Ecotoxicology and environmental safety* 164: 440-447.

Choolaei, M., A.M. Rashidi, M. Ardjmand, A. Yadegari and H. Soltanian, 2012. The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. *Materials Science and Engineering: A* 538: 288-294.

EPA, U., 1999. Integrated risk information system (IRIS) on chromium (III). National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, Washington.

Fang, X., Z. Fang, P.K.E. Tsang, W. Cheng, X. Yan and L. Zheng, 2014. Selective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by EDA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor. *Applied Surface Science* 314: 655-662.

Feng, Z., N. Chen, C. Feng and Y. Gao, 2018. Mechanisms of Cr(VI) removal by FeCl<sub>3</sub>-modified lotus stem-based biochar (FeCl<sub>3</sub>@LS-BC) using mass-balance and functional group expressions. *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects 551: 17-24.
- Fu, F. and Q. Wang, 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92.
- Health, U.D.O. and H. Services, 1993. Registry of toxic effects of chemical substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD 4.
- Jiang, L., X. Yuan, G. Zeng, J. Liang, Z. Wu and H. Wang, 2018. Construction of an all-solid-state Z-scheme photocatalyst based on graphite carbon nitride and its enhancement to catalytic activity. *Environmental Science: Nano* 5(3): 599-615.
- Kastner, J.R., S. Mani and A. Juneja, 2015. Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar. *Fuel processing technology* 130: 31-37.
- Lu, W., J. Li, Y. Sheng, X. Zhang, J. You and L. Chen, 2017. One-pot synthesis of magnetic iron oxide nanoparticle-multiwalled carbon nanotube composites for enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of colloid and interface science* 505: 1134-1146.
- Miretzky, P. and A.F. Cirelli, 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of hazardous materials* 180(1-3): 1-19.
- Morel, A.-L., S.I. Nikitenko, K. Gionnet et al., 2008. Sonochemical approach to the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with tunable properties. *ACS nano* 2(5): 847-856.
- Pang, Y., G. Zeng, L. Tang et al., 2011. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal* 175: 222-227.
- Rahman, Z.U., T. Zhang, S. Cui and D. Wang, 2015. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite catalysts with double Au nanoparticle layers. *RSC Advances* 5(121): 99697-99705.
- Rajput, S., C.U. Pittman Jr and D. Mohan, 2016. Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb<sup>2+</sup>) and chromium (Cr<sup>6+</sup>) removal from water. *Journal of colloid and interface science* 468: 334-346.
- Rathnayake, S.I., W.N. Martens, Y. Xi, R.L. Frost and G.A. Ayoko, 2017. Remediation of Cr(VI) by inorganic-organic clay. *Journal of colloid and interface science* 490: 163-173.
- Saini, J., V. Garg and R. Gupta, 2018. Removal of methylene blue from aqueous solution by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag/SiO<sub>2</sub> nanospheres: Synthesis, characterization and adsorption performance. *Journal of Molecular Liquids* 250: 413-422.
- Sheikhmohammadi, A., Z. Dahaghin, S.M. Mohseni et al., 2018. The synthesis and application of the SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MBT nanocomposite as a new magnetic sorbent for the adsorption of arsenate from aqueous solutions: Modeling, optimization, and adsorption studies. *Journal of Molecular Liquids* 255: 313-323.
- Subhan, F., S. Aslam, Z. Yan, M. Khan, U. Etim and M. Naeem, 2019. Effective adsorptive performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core shell spheres for methylene blue: kinetics, isotherm and mechanism. *Journal of Porous Materials* 26(5): 1465-1474.
- Thakur, S.S. and G.S. Chauhan, 2014. Gelatin-silica-based hybrid materials as efficient candidates for removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(12): 4838-4849.
- Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2011. QCVN 40:2011/BTNMT, ngày 15/02/2012, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.
- Nguyễn Trí Tuấn, Nguyễn Hữu Minh Phú, Hồ Ngọc Tri Tân và ctv., 2014. Tổng hợp hạt nano SiO<sub>2</sub> từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường* 32: 120-124.
- Venkateswaran, S., R. Yuvakkumar and V. Rajendran, 2013. Nano silicon from nano silica using natural resource (RHA) for solar cell fabrication. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 188(9): 1178-1193.
- Wang, H., X. Yuan, Y. Wu et al., 2015a. Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. *Journal of hazardous materials* 286: 187-194.
- Wang, J., S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu and D. Zhu, 2010. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of colloid and interface science* 349(1): 293-299.
- Wang, K., G. Qiu, H. Cao and R. Jin, 2015b. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic polymer microspheres functionalized with amino groups. *Materials* 8(12): 8378-8391.
- Wang, L., W. Liu, T. Wang and J. Ni, 2013. Highly efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes. *Chemical engineering journal* 225: 153-163.
- Wang, S., J. Tang, H. Zhao, J. Wan and K. Chen, 2014. Synthesis of magnetite-silica core-shell

- nanoparticles via direct silicon oxidation. *Journal of colloid and interface science* 432: 43-46.
- Wang, Y., Y. Zhang, C. Hou and M. Liu, 2016a. Mussel-inspired synthesis of magnetic polydopamine–chitosan nanoparticles as biosorbent for dyes and metals removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 61: 292-298.
- Wang, Z., J. Xu, Y. Hu et al., 2016b. Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg (II) adsorption by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SH nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60: 394-402.
- Wu, L., L. Liao, G. Lv and F. Qin, 2015. Stability and pH-independence of nano-zero-valent iron intercalated montmorillonite and its application on Cr(VI) removal. *Journal of contaminant hydrology* 179: 1-9.
- Xiao, R., J.J. Wang, R. Li et al., 2018. Enhanced sorption of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by diluted sulfuric acid-assisted MgO-coated biochar composite. *Chemosphere* 208: 408-416.
- Xiong, T., X. Yuan, H. Wang et al., 2018. Implication of graphene oxide in Cd-contaminated soil: A case study of bacterial communities. *Journal of environmental management* 205: 99-106.
- Zhang, L., H. Wang, W. Yu et al., 2012. Facile and large-scale synthesis of functional poly (m-phenylenediamine) nanoparticles by Cu<sup>2+</sup>-assisted method with superior ability for dye adsorption. *Journal of Materials Chemistry* 22(35): 18244-18251.
- Zhu, H., J. Wu, M. Fang et al., 2017. Synthesis of a core–shell magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>@PmPD nanocomposite for efficient removal of Cr(VI) from aqueous media. *RSC Advances* 7(58): 36231-36241.