

## NGHIÊN CỨU XỬ LÝ Cr(VI) VÀ Ni(II) TRÊN MÔ HÌNH HẤP PHỤ DẠNG CỘT BẰNG VẬT LIỆU TỔ HỢP MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BIOCHAR TỪ VỎ QUẢ CÀ PHÊ

Đến tòa soạn 01-08-2022

Đỗ Thủy Tiên\*<sup>1</sup>, Nguyễn Thế Duyên<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Huyền<sup>1</sup>,  
Vũ Thị Thanh Huyền<sup>1</sup>, Văn Hữu Tập<sup>2</sup>

1. Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

2. Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên

Email: dothuytien@hpu2.edu.vn

### SUMMARY

#### RESEARCH FOR Cr(VI) AND Ni(II) TREATMENT ON COLUMNAR ADSORPTION MODELS USING MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BIOCHAR COMPOSITES FROM COFFEE HUSK

*In this study, the composite materials were synthesized by mixed ferromagnetic particles MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and biochar from coffee husk with the ratio 1:2.5 (g:g). The obtained products were studied to find down the best technology in columnar adsorption progress by studying the flow (2 ÷ 4 ml/min), adsorbent material mass (1 ÷ 3 g) and the initial concentration of Cr(VI) and Ni(II). The columnar adsorption model results shows that the adsorption capacity of Cr(VI) on the adsorption column is higher than that of Ni(II). Thus, when simultaneously adsorbed both Cr(VI) and Ni(II) on the columnar adsorption model, there was a competition between Cr(VI) in the form of anion and Ni<sup>2+</sup> cation. Besides, the adsorption capacity of Cr(VI) and Ni(II) of composite materials under columnar adsorption condition was lower than that of static adsorption. This loss is due to the influence of the flow rate, the influence of the adsorbent column height.*

**Keywords:** composite, biochar, adsorption, coffee husk, columnar adsorption.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp như sản xuất sơn và chất nhuộm, các hoạt động khai thác khoáng sản, mạ kim loại, luyện kim ... vấn đề ô nhiễm nguồn nước do kim loại nặng trên thế giới nói chung và ở Việt Nam nói riêng đang ngày càng gia tăng. Nước thải từ các ngành công nghiệp nói trên có chứa nhiều chất ô nhiễm, điển hình là kim loại nặng như Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu và Fe. Các kim loại này không phân hủy sinh học và tồn tại ở sông, hồ, suối gây tích lũy sinh học trong cơ thể sống, dẫn đến nhiều vấn đề sức khỏe ở động vật, thực vật và con người như ung thư, nhiễm axit chuyển hóa, loét miệng, suy thận và tổn thương trong dạ

dày [1]. Đặc biệt Cr(VI) và Ni(II) là những kim loại có tính độc cao, đặc trưng của nước thải công nghệ mạ điện. Hàm lượng kim loại nặng Cr(VI) và Ni(II) thải ra từ các phân xưởng mạ điện của một số nhà máy đều cao hơn tiêu chuẩn cho phép và đổ trực tiếp ra môi trường xung quanh hoặc đã qua xử lý sơ bộ nhưng chưa đạt tiêu chuẩn qui định [2]. Vì vậy loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước thải là rất cần thiết. Có rất nhiều phương pháp được ứng dụng để xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm do kim loại nặng như: kết tủa, đông tụ, trao đổi ion, hấp phụ, đông kết tủa và phương pháp sinh học... Trong đó, phương pháp hấp phụ là phương pháp được

đánh giá cho hiệu quả xử lý tốt với hiệu suất hấp phụ cao, chi phí thấp và quy trình đơn giản [3]. Có 2 kỹ thuật hấp phụ thường được sử dụng là hấp phụ dạng mẻ (hấp phụ tĩnh) và hấp phụ dạng cột (hấp phụ động). Tính ưu việt của kỹ thuật hấp phụ dạng cột đó là có thể xác định được thời gian hoạt động của một cột hấp phụ từ các số liệu thực nghiệm, đánh giá sự hao hụt dung lượng hấp phụ khi sử dụng phương pháp dòng chảy so với dung lượng hấp phụ tại thí nghiệm tĩnh [4]. Chính vì vậy, kỹ thuật hấp phụ dạng cột được ứng dụng rộng rãi nhất trong nghiên cứu về hấp phụ để xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải.

Vật liệu  $MnFe_2O_4$  với các đặc tính nổi trội như độ từ hóa bão hòa cao, độ bền tốt và hoạt tính xúc tác cao được sử dụng làm chất hấp phụ hiệu quả loại bỏ các chất gây ô nhiễm khỏi dung dịch nước [5]. Do đó, vật liệu này và các vật liệu dẫn xuất của chúng đã được sử dụng làm chất hấp phụ hiệu quả để loại bỏ các ion kim loại nặng, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu và các chất gây ô nhiễm khác [5-7]. Kết quả nghiên cứu hấp phụ ở điều kiện tĩnh cho thấy vật liệu tổ hợp  $MnFe_2O_4$ /biochar từ vỏ quả cà phê (MFO/BC) có khả năng hấp phụ đồng thời cả hai kim loại nặng Cr(VI) và Ni(II) trong môi trường nước [8]. Chính vì vậy trong nghiên cứu này vật liệu tổ hợp MFO/BC được sử dụng để hấp phụ Cr(VI) và Ni(II) trong nước thải mạ điện trên mô hình hấp phụ dạng cột.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất và thiết bị thực nghiệm

Hóa chất: Các hóa chất chính để chế tạo vật liệu tổ hợp  $MnFe_2O_4$ /BC bao gồm: Mangan clorua ( $MnCl_2$ ), sắt III clorua ngậm 4 phân tử nước ( $FeCl_3.4H_2O$ ), natri hidroxit (NaOH) 96% và biochar từ vỏ quả cà phê. Để đánh giá khả năng hấp phụ Cr(VI) trong nước thải mạ điện của vật liệu cần thêm nước cất,  $H_3PO_4$  95%, thuốc thử dimetylglyoxim 1,2%.

Nước thải mạ điện được lấy tại bể thu gom nước thải trước hệ thống xử lý của Công ty TNHH MTV Thiện Mĩ Vĩnh Phúc (Phường Khai Quang, TP Vĩnh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc) với một số chỉ tiêu cơ bản sau: pH = 4,12÷5,35; TSS =

10÷15 (mg/l);  $Ni^{2+}$  = 7,56÷12,86 (mg/l);  $Cr^{6+}$  = 6,36÷15,52 (mg/l).

Thiết bị: Máy khuấy từ IKA, tủ sấy Memmert, máy quay li tâm, máy đo pH cầm tay Hach-HQ40d, máy quang phổ UV-Vis JASCO V770 (Nhật Bản), máy đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS – novAA 400P (Đức), máy đo phổ IR IMPAC 410–Nicolet (Đức); máy FESEM Hitachi S - 4800 (Nhật), thiết bị đo diện tích bề mặt BET - Micromeritics TriStar 3030 (Mỹ).

### 2.2. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp

Chế tạo vật liệu tổ hợp MFO/BC bằng phương pháp hai bước (đông kết tủa và thủy nhiệt) với các tiền chất ban đầu là  $MnCl_2.4H_2O$ ;  $FeCl_3.6H_2O$ ; NaOH và biochar từ vỏ quả cà phê (BC).

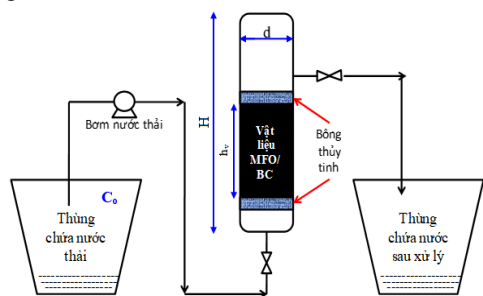
Bước 1: Các dung dịch muối  $MnCl_2.4H_2O$  và  $FeCl_3.6H_2O$  được trộn lẫn theo tỉ lệ mol  $Mn^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$  và khuấy trộn với dung dịch NaOH 2M bằng máy khuấy từ gia nhiệt với tốc độ ổn định ở 80°C trong 90 phút [9], thu được chất rắn kết tủa màu đen là  $MnFe_2O_4$  (MFO). Lọc, rửa kết tủa bằng nước cất đến pH = 7 rồi sấy ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ.

Bước 2: Trộn các hạt MFO với BC theo tỉ lệ 1:2,5 (g:g). Sau đó thêm 70 ml nước cất và khuấy hỗn hợp trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng rồi cho vào bình thủy nhiệt. Phản ứng ở điều kiện 200°C trong 12 giờ [9]. Để nguội và rửa kết tủa bằng nước cất đến pH = 7. Cuối cùng sấy sản phẩm ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ, ta thu được vật liệu tổ hợp  $MnFe_2O_4$ /BC.

### 2.3. Mô tả thí nghiệm hấp phụ trên thiết bị dạng cột

Cột hấp phụ là một ống hình trụ bằng nhựa PVC trong suốt, có đường kính  $d = 1,1$  cm, chiều cao  $H = 30$  cm. Trong cột hấp phụ bao gồm vật liệu tổ hợp MFO/BC và bông thủy tinh được nhồi phía trên và phía dưới để tránh vật liệu bị trôi khỏi cột (hệ hấp phụ dạng cột được bố trí như trong hình 1). Vật liệu tổ hợp được làm ướt trước khi tiến hành nhồi vào cột. Nước thải chứa ion kim loại nghiên cứu có nồng độ ban đầu Co được cho chảy qua cột hấp phụ theo chiều từ dưới lên trên thông qua bơm định lượng (lưu lượng max 7 L/h) để cố định tốc độ dòng vào. Cứ sau thời gian 120 phút thì mẫu nước thải đầu

ra được lấy đi xác định nồng độ ion kim loại nghiên cứu.



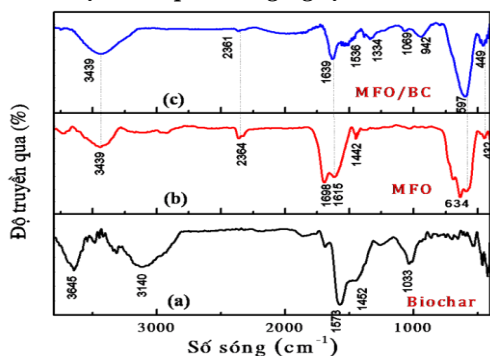
Hình 1. Hệ cột hấp phụ theo phương pháp hấp phụ động

Tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ Cr(VI) và Ni(II) của vật liệu MFO/BC trên cột hấp phụ thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố: lưu lượng dòng chảy, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ ban đầu của Cr(VI) và Ni(II). Nghiên cứu ở điều kiện nào thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, cụ thể: lưu lượng dòng chảy là 2; 3 và 4 ml/phút; khối lượng chất hấp phụ là 1; 2 và 3 gam; nồng độ dung dịch ban đầu (đối với Cr(VI),  $C_0 = 5,12$  mg/l và 9,95 mg/l, đối với Ni(II),  $C_0 = 5,25$  mg/l và 8,82 mg/l); các giá trị khác cố định, pH của dung dịch nước thải không điều chỉnh (pH = 4,12÷5,35). Sau khi hấp phụ, xác định Ni(II) ở bước sóng 550 nm, đường chuẩn  $y = 0,1194x + 0,002$  với  $R^2 = 0,9999$ ; xác định Cr(VI) ở bước sóng 540nm, đường chuẩn  $y = 1,6984x - 0,0009$  với  $R^2 = 0,9994$ . Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đặc điểm, cấu trúc bề mặt vật liệu tổ hợp MFO/BC

##### 3.1.1. Đặc điểm phổ hồng ngoại IR

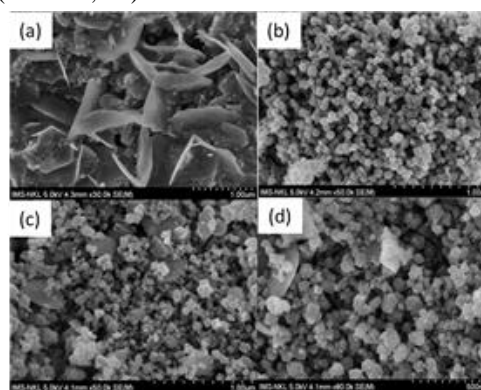


Hình 2. Phổ IR của biochar (a), vật liệu nano  $MnFe_2O_4$  (b) và vật liệu tổ hợp MFO/BC (c)

Kết quả trên Hình 2 cho thấy vật liệu  $MnFe_2O_4$  tồn tại trong composite qua các dao động của nhóm O-H tại vị trí 942 và 3439  $cm^{-1}$ ; dao động của nhóm C=O tại vị trí 1639  $cm^{-1}$ ; dao động của nhóm C-H tại vị trí 1536  $cm^{-1}$ ; dao động của nhóm O=C=O ( $CO_2$  trong không khí) tại vị trí 2361  $cm^{-1}$  [6, 10, 11]. Ngoài ra còn quan sát thấy các dao động xung quanh số sóng 449-597  $cm^{-1}$  trong mẫu MFO và mẫu tổ hợp, nguồn gốc của các dao động này đặc trưng cho liên kết Fe-Mn-O trong vật liệu [10, 11]. Trên phổ hồng ngoại của vật liệu tổ hợp MFO/BC ngoài các dao động đặc trưng của vật liệu MFO còn xuất hiện thêm các dao động đặc trưng của biochar từ vỏ quả cà phê nhờ dao động của nhóm C=C tại vị trí 1334  $cm^{-1}$ ; dao động của nhóm C-O tại vị trí 1069  $cm^{-1}$  [12]. Kết quả này cho thấy, vật liệu tổng hợp tồn tại ở dạng tổ hợp/lai hóa (MFO/BC).

##### 3.1.2. Hình ảnh SEM của vật liệu tổ hợp

Kết quả ảnh SEM trên Hình 3 cho thấy hình thái học bề mặt của vật liệu  $MnFe_2O_4$  thay đổi đáng kể khi tổ hợp với biochar từ vỏ quả cà phê. Từ Hình 3b cho thấy các hạt MFO có hình dạng gần như hình cầu với độ đồng nhất cao, kích thước hạt có thể đạt khoảng 10-30 nm và có sự tích tụ/co cụm lại với nhau. Sau khi được tổ hợp với biochar (BC), có thể quan sát thấy các hạt MFO được bao phủ bởi các lớp màu đen và các hạt sắt từ phân tán đều hơn, hình dạng không đồng nhất (Hình 3c, 3d).



Hình 3. Ảnh SEM của vỏ quả cà phê (a),  $MnFe_2O_4$  (b) và composite MFO/BC (c, d)

##### 3.1.3. Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu tổ hợp

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp BET của các vật liệu trong Bảng 1 có thể

thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu tổ hợp MFO/BC tăng cao so với vật liệu nano MFO và BC, kết quả này cũng cho thấy sự tương đồng với quan sát trên ảnh SEM của các vật liệu. Cụ thể, diện tích bề mặt riêng của vật liệu BC, MFO và vật liệu tổ hợp MFO/BC lần lượt là 4,85 m<sup>2</sup>/g; 63,77 m<sup>2</sup>/g và 98,46 m<sup>2</sup>/g. Điều này có thể giải thích rằng, ở đây biochar có vai trò ngăn chặn sự tích tụ/co cụm của các hạt nano ferit từ MFO và đồng thời tạo ra lớp bảo vệ bề mặt các hạt nano trong môi trường axit tránh bị oxy hóa, do đó diện tích bề mặt riêng của vật liệu tổ hợp tăng cao so với vật liệu nano MFO. Kết quả này cũng giống với xu hướng mà các nghiên cứu trước đó đưa ra [13, 14].

*Bảng 1. Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu*

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng BET (m <sup>2</sup> /g)
BC	4,85
MFO	63,77
MFO/BC	98,46

Như vậy, quá trình trộn biochar với các hạt sắt từ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đã làm tăng diện tích bề mặt riêng của các hạt sắt từ và làm tăng các nhóm chức chứa oxi như carboxyl (COOH) và hydroxyl (OH) trên bề mặt vật liệu, do đó vật liệu tổ hợp MFO/BC có khả năng hấp phụ các ion kim loại dễ dàng hơn.

### 3.2. Kết quả nghiên cứu mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của quá trình hấp phụ Cr(VI) và Ni(II) trên vật liệu tổ hợp

Kết quả thực nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) và Ni(II) theo nồng độ trên vật liệu tổ hợp MFO/BC trong hấp phụ tĩnh cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là mô hình thuận lợi mô tả quá trình hấp phụ ion kim loại nặng Cr(VI) và Ni(II) trên vật liệu tổ hợp, với giả định rằng bề mặt hấp phụ chỉ có thể xảy ra ở lớp đơn lớp bề mặt và sự hấp phụ xảy ra đồng nhất. Các thông số trong mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được thể hiện trong bảng 2.

*Bảng 2. Các thông số trong mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir*

Ion kim loại	Phương trình dạng tuyến tính	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)
Cr(VI)	y = 0,048x + 0,019	0,984	20,83	2,53
Ni(II)	y = 0,042x + 0,051	0,998	23,81	0,82

Kết quả trong bảng 2 cho thấy dung lượng hấp phụ Cr(VI) và Ni(II) cực đại của vật liệu tổ hợp MFO/BC lần lượt là 20,83 mg/g và 23,81 mg/g. Khi so sánh với các vật liệu có quy trình chế tạo tương tự cho thấy: dung lượng hấp phụ Cr(VI) của MFO/BC cao hơn vật liệu Nanocomposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CS (q<sub>max</sub> = 13,4 mg/g) [15], nhưng vẫn thấp hơn vật liệu nano tổ hợp Magnetic chitosan (q<sub>max</sub> = 55,8 mg/g) [16]. Với dung lượng hấp phụ này là chưa cao nhưng vật liệu tổ hợp MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/biochar từ vỏ quả cà phê có quy trình chế tạo đơn giản và có khả năng hấp phụ đồng thời cả hai kim loại nặng Cr(VI) và Ni(II) trong môi trường nước. Như vậy, vật liệu tổ hợp chúng tôi chế tạo được có thể được coi là vật liệu có hiệu quả xử lý môi trường khá tốt.

### 3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion kim loại nặng trên mô hình hấp phụ động.

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của lưu lượng dòng chảy.

Kết quả trên hình 4 cho thấy khi lưu lượng dòng chảy càng lớn thì thời gian hấp phụ bão hòa càng nhỏ. Đối với Cr(VI): thời gian bão hòa là 2160 phút với Q = 2 ml/phút; 1680 phút với Q = 3 ml/phút; 1320 phút với Q = 4 ml/phút, tương ứng với dung lượng hấp phụ của cột giảm từ 66,99 mg/g xuống còn 36,99 mg/g. Đối với Ni(II): thời gian bão hòa là 1920 phút với Q = 2 ml/phút; 1440 phút với Q = 3 ml/phút; 1200 phút với Q = 4 ml/phút, tương ứng với dung lượng hấp phụ của cột giảm từ 34,63 mg/g xuống còn 23,57 mg/g. Điều này có thể được giải thích như sau: khi lưu lượng dòng chảy nhỏ (vận tốc dòng chảy nhỏ) thời gian tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và chất bị hấp phụ lớn, làm tăng khả năng hấp phụ dẫn đến hiệu suất hấp phụ của cột hấp phụ tăng lên. Vì vậy Q = 2 ml/phút được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

#### 3.3.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ.

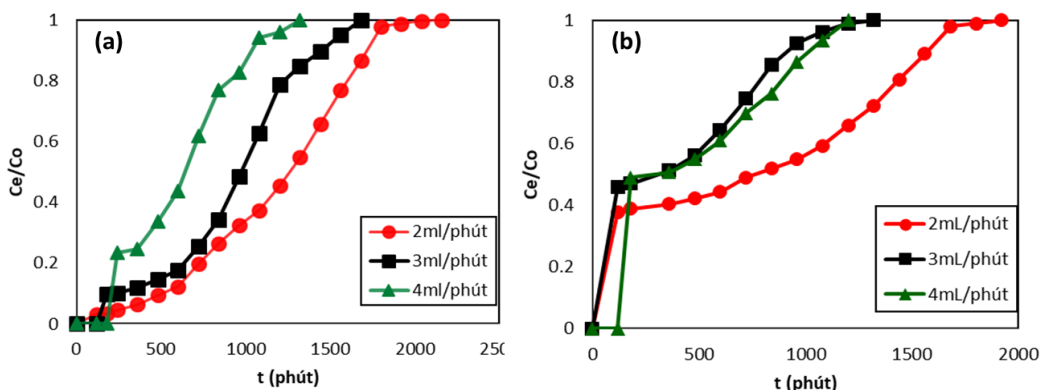
Kết quả thực nghiệm trên hình 5 cho thấy, khi tăng khối lượng chất hấp phụ từ 1,0g; 2,0g và 3,0g (tương ứng với chiều cao cột là 4,2; 8,4; 12,63 cm) thì lượng Cr(VI) và Ni(II) tương ứng sau khi ra khỏi cột hấp phụ ở cùng một thời điểm giảm. Chiều cao cột càng tăng thì dung lượng hấp phụ của cột tăng, tương ứng với dung lượng hấp phụ Cr(VI) tăng từ 16,5 mg/g đến 109,4

mg/g và dung lượng hấp phụ Ni(II) tăng từ 20,36 mg/g đến 50,48 mg/g. Điều này chứng tỏ chiều cao cột đã ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ và làm thay đổi thời gian hấp phụ bão hòa. Để đảm bảo hiệu suất hấp phụ của cột là tối ưu và chi phí cho vật liệu không cao, khối lượng vật liệu hấp phụ  $m = 2,0$  g được chọn để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

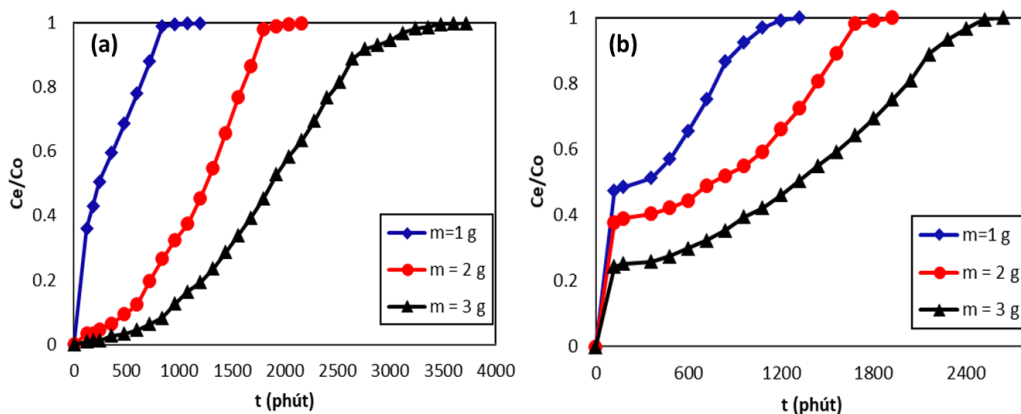
### 3.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch ban đầu.

Thí nghiệm được tiến hành với tốc độ dòng chảy  $Q = 2$  ml/phút, khối lượng chất hấp phụ trong cột là 2,0g. Kết quả trên hình 6 cho thấy: khi nồng độ dung dịch ban đầu cao thì lượng Cr (VI) và Ni(II) tương ứng sau khi ra khỏi cột hấp phụ ở cùng một thời điểm tăng và thời gian hoạt động của cột hấp phụ thấp hơn. Cụ thể, đối với Cr(VI) thì thời gian hấp phụ bão hòa là 2760

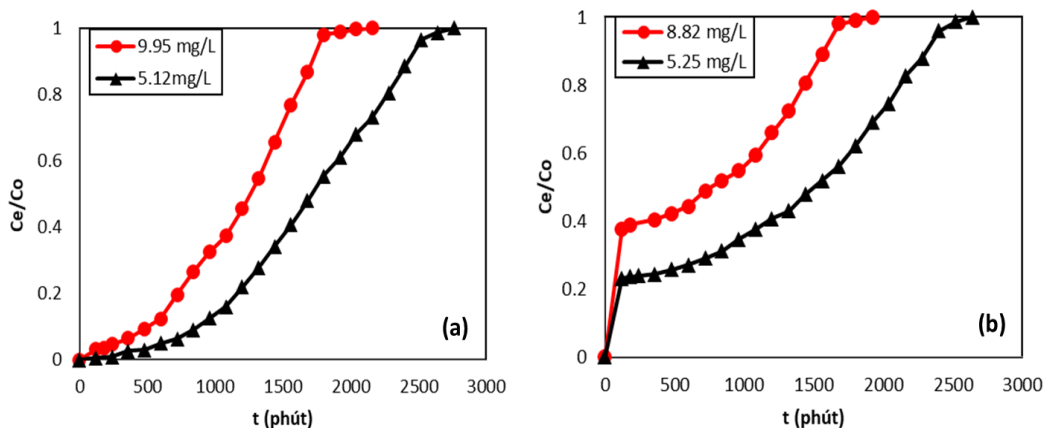
phút ở nồng độ dung dịch  $Co = 5,12$  mg/L, còn ở nồng độ dung dịch  $Co = 9,95$  mg/L là 2160 phút; còn đối với Ni(II) thì thời gian hấp phụ bão hòa là 2640 phút ở nồng độ dung dịch  $Co = 5,25$  mg/L, còn ở nồng độ dung dịch  $Co = 8,82$  mg/L là 1920 phút. Như vậy, nồng độ dung dịch ban đầu thấp sẽ phù hợp hơn với quá trình hấp phụ trên cột bởi vì hiệu suất hấp phụ cao hơn và thời gian thay vật liệu lâu hơn. Điều này có ý nghĩa về mặt kinh tế cũng như ý nghĩa bảo vệ môi trường cao. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu động học hấp phụ của quá trình hấp phụ Ni(II) trên vật liệu MFO/BC ở điều kiện tĩnh [8]. Nghĩa là, nồng độ dung dịch ban đầu thấp hơn thì tốc độ hấp phụ ban đầu diễn ra chậm hơn và thời gian hấp phụ bão hòa cũng lâu hơn.



Hình 4. Đường cong thoát của Cr (VI) (a) và Ni(II) (b) tại các lưu lượng dòng chảy khác nhau, nồng độ ban đầu của Cr (VI) là 9,95 mg/L; nồng độ của Ni(II) là 8,82 mg/L; khối lượng chất hấp phụ 2,0 g



Hình 5. Đường cong thoát của Cr (VI) (a) và Ni(II) (b) tại các khối lượng chất hấp phụ khác nhau; lưu lượng dòng chảy là 2,0 ml/phút, nồng độ ban đầu của Cr (VI) là 9,95 mg/L; nồng độ của Ni(II) là 8,82 mg/L



Hình 6. Đường cong thoát của Cr (VI) (a) và Ni(II) (b) tại các nồng độ dung dịch khác nhau; lưu lượng dòng chảy là 2,0 ml/phút; khối lượng chất hấp phụ 2,0 g

#### 4. KẾT LUẬN

Từ nguồn nguyên liệu phế thải nông nghiệp rẻ tiền, sẵn có chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp giữa  $MnFe_2O_4$  và biochar từ vỏ quả cà phê, có khả năng hấp phụ đồng thời cả hai ion Cr(VI) và Ni(II) trong nước thải mạ điện. Kết quả nghiên cứu trên mô hình hấp phụ động cho thấy khả năng hấp phụ Cr(VI) trên cột cao hơn so với hấp phụ Ni(II). Như vậy, khi hấp phụ đồng thời cả Cr(VI) và Ni(II) trên mô hình hấp phụ dạng cột đã xảy ra sự cạnh tranh giữa Cr(VI) ở dạng anion và cation  $Ni^{2+}$ . Bên cạnh đó, khả năng hấp phụ Cr(VI) và Ni(II) của vật liệu MFO/BC ở điều kiện hấp phụ động kém hơn so với hấp phụ tĩnh. Có sự hao hụt này là do ảnh hưởng của lưu lượng dòng chảy, ảnh hưởng của chiều cao cột hấp phụ. Kết quả này cũng mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu tổ hợp giữa  $MnFe_2O_4$  và biochar từ vỏ quả cà phê trong lĩnh vực xử lý môi trường nước nói chung và nước thải mạ điện nói riêng.

**LỜI CẢM ƠN:** “Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí Khoa học công nghệ của Trường ĐHSP Hà Nội 2 cho đề tài mã số: HPU2.UT-2021.11”

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, and M. Karatas, *Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics*, J. Hazard. Mater, 2007, vol. 141, no. 1, pp. 77–85.

2. H. A. Hegazi, *Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents*, HBRC J., 2013, vol. 9, no. 3, pp. 276–282.

3. Hala Ahmed Hegazi, *Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents*, HBRC Journal, 2013, 9, 276–282.

4. Z. Aksu and F. Gonen, *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves*, Process Biochem, 2004, vol. 39, no. 5, pp. 559 – 613.

5. F. Liao, G. Diao, and H. Li, *Green synthesis of graphene oxide- $MnFe_2O_4$  composites and their application in removing heavy metal ions*, Micro Nano Lett., 2020, vol. 15, no. 1, pp. 7–12.

6. K. Asghar, M. Qasim, and D. Das, *Preparation and characterization of mesoporous magnetic  $MnFe_2O_4@mSiO_2$  nanocomposite for drug delivery application*, Mater. Today Proc., 2018, vol. 26, no. xxxx, pp. 87–93.

7. M. S. Podder and C. B. Majumder, *Application of granular activated carbon/ $MnFe_2O_4$  composite immobilized on *C. glutamicum* MTCC 2745 to remove As(III) and As(V): Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies*, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2016, vol. 153, pp. 298–314.

8. Đỗ Thùy Tiên, Trịnh Văn Tuyên, Phan Thị Thanh. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni(II) trong nước của vật liệu nano tổ hợp MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C từ vỏ cà phê*. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2019, tập 24, số 4/2019, 25-30.
9. Phạm Thị Lan Hương (2017), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp trên cơ sở oxit sắt và các bon, định hướng ứng dụng trong xử lý ion As(V) và xanh methylen trong nước*, Luận án tiến sĩ khoa học vật liệu, trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
10. S. Kumar et al, *Graphene oxide-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, vol. 6, no. 20, pp. 17426–17436.
11. A. Mary Jacintha, V. Umapathy, P. Neeraja, and S. Rex Jeya Rajkumar, *Synthesis and comparative studies of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with different natural polymers by sol–gel method: structural, morphological, optical, magnetic, catalytic and biological activities*, J. Nanostructure Chem., 2017, vol. 7, no. 4, pp. 375–387.
12. L. L. Díaz-Muñoz, A. Bonilla-Petriciolet, H. E. Reynel-Ávila, and D. I. Mendoza-Castillo, *Sorption of heavy metal ions from aqueous solution using acid-treated avocado kernel seeds and its FTIR spectroscopy characterization*, J. Mol. Liq., 2016, vol. 215, pp. 555–564.
13. L. Shao, Z. Ren, G. Zhang, and L. Chen, *Facile synthesis, characterization of a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal*, Mater. Chem. Phys., 2012, vol. 135, no. 1, pp. 16–24.
14. H. Shi, W. Li, L. Zhong, and C. Xu, *Methylene blue adsorption from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics*, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, vol. 53, no. 3, pp. 1108–1118.
15. Lê Thu Thủy, Mai Thái Sơn, Đoàn Thị Trà My, Nguyễn Thị Hương, Nguyễn Ngọc Sơn. *Tổng hợp và ứng dụng hấp phụ Cr(VI) trong dung dịch nước của vật liệu nano composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan*. Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2022, tập 27, số 1/2022, 17-24.
16. N. N. Thinh et al., *Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution*, Mater. Sci. Eng. C, 2013, vol. 33, no. 3, pp. 1214–1218.