



## Đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh methylene trong môi trường nước của vật liệu carbon từ vỏ cam

### Investigation on the methylene blue adsorbability of biomass carbon derived from orange peels

Nguyễn Thị Lan\*, Huỳnh Thị Kim Khứu, Hồ Nguyễn Chiêu Đông, Nguyễn Thị Thanh Nữ, Nguyễn Hồ Hoài Na, Nguyễn Thị Hoa Ly, Kim Thị Thu Hòa, Võ Viễn, Phan Thị Thùy Trang\*

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

\*Email: [nguyenthilan@qnu.edu.vn](mailto:nguyenthilan@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 22/2/2023

Accepted: 10/5/2023

Published: 30/9/2023

#### Keywords:

Adsorbent; carbon nano, adsorption isotherm; orange peels; kinetics.

#### ABSTRACT

This study exposes the low-cost adsorbent with the preparation of nanoparticle carbon from orange peel. The orange peels were subjected to pyrolyze from 700 °C to 900 °C for 5 hours in argon gas. FTIR, Raman, TEM and BET methods characterized the effects of functional groups and surface area of adsorbents. The carbon was used for methylene blue (MB) adsorption from an aqueous solution. Various parameters affecting the adsorption process were investigated, including pH (2 ÷ 10) and initial MB concentration (100 ÷ 300 mg/L). The optimum pH of 4.0 for MB adsorption was obtained. A period of 4 hours was required to reach the equilibrium adsorption of MB. The adsorption process of MB on the carbon from orange peel is consistent with the Langmuir isotherm model.

#### Giới thiệu chung

Thuốc nhuộm là một trong những chất độc hại nhất trong nước thải công nghiệp có thể gây ra các vấn đề sức khỏe nghiêm trọng cho con người bởi do độc tính sinh học cao và các tác động gây đột biến, ung thư [1]. Phần lớn thuốc nhuộm này là nhân tạo hoặc tổng hợp và ổn định về mặt hóa học, nhiệt, không bị phân hủy sinh học. Vì vậy, việc loại bỏ thuốc nhuộm từ nước thải có màu đã thu hút sự chú ý ngày càng tăng. Một số công nghệ xử lý như sinh học, hấp phụ, keo tụ/kết bông, oxy hóa hóa học, tách màng và trao đổi ion đã được phát triển [2], [3]. Trong số các phương pháp này, hấp phụ được coi là đơn giản, hiệu quả cao và dễ tiến hành. Một loạt các vật liệu ứng dụng loại bỏ thuốc nhuộm đã được nghiên cứu, bao gồm than hoạt tính,

zeolit, polymer, v.v. [4], [5], [6]. Việc ứng dụng các chất hấp phụ nano trong việc loại bỏ các chất màu hữu cơ đã phát triển do chúng có tính chất vật lý và hóa học độc đáo như các tâm hoạt động được tăng cường, khả năng hấp phụ cao, hiệu quả, kích thước đồng đều, diện tích bề riêng lớn, tính chọn lọc cao, ổn định hóa học và nhiều nhóm chức phong phú trên bề mặt. Với những thuộc tính này chất hấp phụ nano trở thành hàng đầu trong lĩnh vực này so với các chất hấp phụ truyền thống [7], [8]. Mặc dù, hiện nay phương pháp hấp phụ sử dụng than hoạt tính được dùng để loại bỏ thuốc nhuộm nhưng có nhược điểm là chi phí tái sinh tương đối cao nên các nhà nghiên cứu đã tìm ra nhiều chất hấp phụ cho chi phí thấp. Các chất hấp phụ được tổng hợp từ các loại vật liệu tự nhiên như bã cà phê [9], bã trà [10], vỏ quả óc chó [11], mùn cưa [2] dùng để

loại các chất màu. Những vật liệu này đều có chi phí thấp được sử dụng để sản xuất các chất hấp phụ sinh học. Trong nghiên cứu này, một loại chất thải ở địa phương được sử dụng là vỏ cam để sản xuất ra vật liệu carbon làm chất hấp phụ loại bỏ chất màu xanh methylen (MB) trong nước thải. Vỏ cam được xem như là một loại phụ phẩm nông nghiệp. Sản phẩm phụ này cũng thường có mặt trong các ngành nông nghiệp. Vỏ cam được cho là chất có cấu trúc vô định hình vì nó là một loại vật liệu hữu cơ [12]. Vỏ cam (OC) phần lớn bao gồm cellulose, pectin (acid galacturonic), hemicellulose, lignin, sắc tố diệp lục và các hợp chất có khối lượng phân tử thấp khác, bao gồm limonene [13]. Các thành phần này chứa các nhóm chức khác nhau như cacboxyl, hydroxyl, amido-xyanogen [14] và biopolyme [15], đóng vai trò một vai trò quan trọng trong việc sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ các chất ô nhiễm trong dung dịch nước. Một số nghiên cứu của các tác giả cho thấy tính chất hấp phụ tốt của vật liệu hấp phụ được điều chế từ vỏ cam để loại bỏ MB từ nước thải với dung lượng hấp phụ từ 7,57 đến 218 mg.g<sup>-1</sup> hoặc vật liệu biến đổi nhiệt và vật liệu biến đổi hóa học [16], [17], [18], [19]. Trong nghiên cứu này, vật liệu carbon mới từ lượng vỏ cam, kinh tế và thân thiện với môi trường được tổng hợp bằng phương pháp nung để biến tính bề mặt vỏ cam dùng làm vật liệu để hấp phụ MB từ nước thải. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung khác nhau của phương pháp nung đến chất hấp phụ carbon đã được khảo sát. Các chất hấp phụ carbon được phân tích các phương pháp hóa lý hiện đại như IR, Raman, BET, HR-TEM và các thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ MB từ dung dịch nước trên vật liệu carbon tổng hợp từ sinh khối. Ảnh hưởng của pH dung dịch, nồng độ ban đầu của dung dịch xanh methylene (MB), thời gian nung, hàm lượng chất hấp phụ và động học hấp phụ được đánh giá.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Nguyên liệu và hóa chất

Các vật liệu và hóa chất được sử dụng cho nghiên cứu này: vỏ cam (huyện Vân Canh, Bình Định), hóa chất được sử dụng có xuất xứ từ hãng Merck bao gồm urea (99%), KOH (≥99%), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (99%), methylene blue (≥99%) và HCl (99%) có xuất xứ từ hãng Sigma Aldrich.

### Tổng hợp vật liệu carbon hoạt tính từ vỏ cam

Vỏ cam được rửa bằng nước khử ion để loại bỏ bụi bẩn và cắt ra thành nhiều miếng nhỏ khi còn tươi. Sau đó, được sấy ở môi trường chân không trong 24h ở 110

°C. Vỏ khô được nghiền mịn và nung trong môi trường khí Argon ở 700 °C, 800 °C, 900 °C trong 5h, tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút. Sau đó sản phẩm thu được tiếp tục xử lý bằng dung dịch KOH 20% ở 70 °C trong thời gian 2h và dung dịch HCl 2M ở 60 °C trong thời gian 15h. Sản phẩm thu được lọc, rửa và sấy trong môi trường chân không ở 110 °C trong thời gian 12h. Tiếp theo, sản phẩm được nung trong không khí ở 300 °C trong 3h. Sau khi nung, sản phẩm được rửa, lọc bằng dung dịch HCl 2M và nước, sấy khô thu được sản phẩm là carbon nano từ vỏ cam, ký hiệu là OC-a (a = 700, 800, 900).

### Đặc trưng vật liệu

Phổ raman của các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị XPLORA-Plus Horiba; liên kết cấu trúc bằng phổ hồng ngoại (IR – Shimadzu IR Prestige-21), phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) được đo trên Tristar II 3202. Phương pháp TEM được ghi trên JEOL JEM – 2100F.

### Thực nghiệm hấp phụ methylene blue (MB) bằng vật liệu carbon

Để đánh giá hiệu quả hấp phụ methylene blue (MB) của vật liệu carbon tổng hợp được ở các nhiệt độ 700 °C, 800 °C, 900 °C, thí nghiệm được bố trí ở điều kiện pH=4,0; hàm lượng vật liệu 1,0 g/L; thời gian hấp phụ 240 phút, nồng độ methylene blue ban đầu 100 mg/L. Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá, từ đó tìm được vật liệu tốt nhất cho các khảo sát tiếp theo.

Tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ methylene blue của vật liệu carbon ở các điều kiện: pH và nồng độ của dung dịch methylene blue ở điều kiện nào thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, và các giá trị khác cố định. Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy 120 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng. Sau khi hấp phụ, li tâm và nồng độ của MB trong dung dịch được xác định trên máy đo UV-Vis (CE-2011) ở bước sóng 663 nm. Từ đó ước tính dung lượng hấp phụ cực đại q<sub>max</sub> (mg/g) đối với MB của vật liệu carbon.

### Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_{cb})V}{m} \quad (2.1)$$

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức:

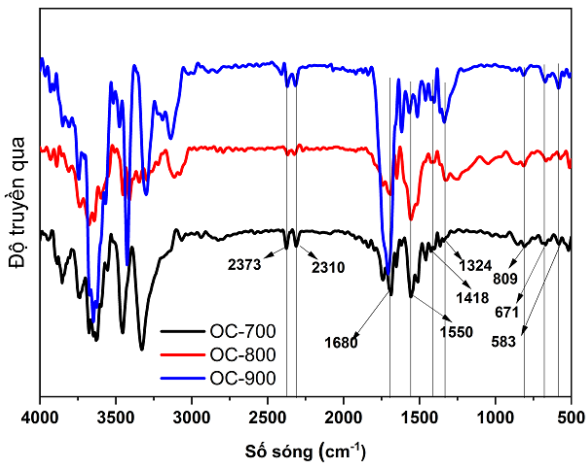
$$H = \frac{(C_o - C_{cb})}{C_o} \times 100 \quad (2.2)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g);  $C_o$  nồng độ ban đầu của dung dịch MB (mg/L);  $C_{cb}$  là nồng độ của MB còn lại trong dung dịch (mg/L); m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g); V là thể tích dung dịch (L) [20].

### Kết quả và thảo luận

#### Đặc trưng vật liệu

Thành phần liên kết trong các mẫu vật liệu OC-a (a = 700; 800; 900 °C) sau khi tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp phổ IR, kết quả được trình bày ở Hình 1.

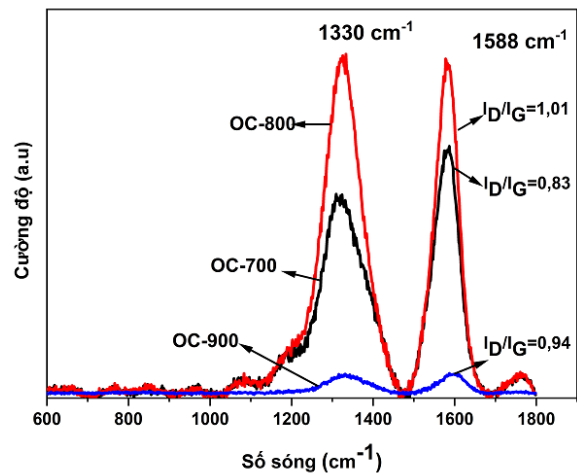


Hình 1: Phổ FT-IR của các mẫu vật liệu OC-a (a = 700; 800; 900 °C)

Kết quả Hình 1 cho thấy có thể xác định các dao động tương ứng với ester, lactone và quinone (từ 2310 đến 2373  $\text{cm}^{-1}$ ) và các nhóm cacboxylic acid, phenol và ester với các tín hiệu xung quanh khoảng 1324 đến 1418  $\text{cm}^{-1}$ , tương ứng với liên kết C–OH và C–OR. Mặt khác, các nhóm quinone thường ứng với dải ở 1550–1680  $\text{cm}^{-1}$  [21]. Điều này cho thấy các nhóm cacboxylic dồi dào có khả năng tương tác và liên kết với MB [22]. Các số sóng trong khoảng 3430  $\text{cm}^{-1}$  có thể được gán cho dao động kéo dài của các nhóm hydroxyl liên kết H liên phân tử của các hợp chất polymer như cacboxylic acid, phenol, rượu hoặc nhóm pectin, cellulose và nước trên bề mặt chất hấp phụ, các đỉnh hấp thụ trong vùng 850–690  $\text{cm}^{-1}$  liên quan đến các dao động kéo dài của các liên kết C–H của vòng thơm [23], [24].

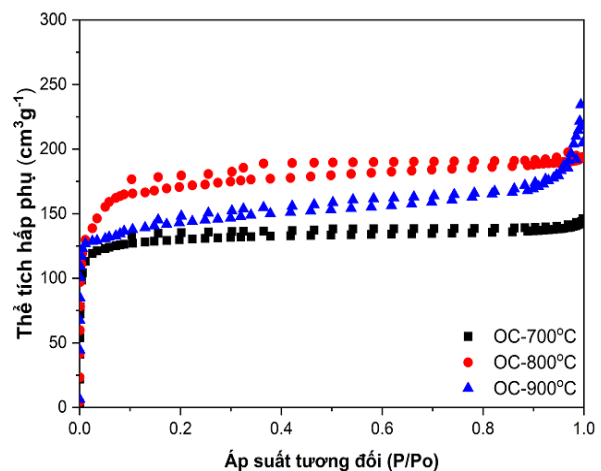
Dữ liệu Raman của vật liệu OC-a (a = 700; 800; 900 °C) được trình bày ở Hình 2.

Kết quả từ phổ raman trên Hình 2 cho thấy các mẫu OC-700, OC-800 và OC-900 °C hiển thị các đỉnh đặc trưng tại 1330 và 1588  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với các khuyết tật trên bề mặt trong các tấm nano graphene (dải D) và  $E_{2g}$  dao động trong mặt phẳng của các nguyên tử carbon  $\text{sp}^2$  (dải G). Tỷ lệ cường độ của dải D và G ( $I_D/I_G$ ) của OC-700, OC-800 và OC-900 °C lần lượt là 0,83; 1,01 và 0,94. Tỷ lệ này đánh giá về độ khuyết tật trong vật liệu, tỷ lệ  $I_D/I_G$  lớn chứng tỏ carbon có nhiều khuyết tật [25]. Điều này có thể là do sự tăng mức độ graphit hóa trong mạng carbon và khi nhiệt độ cao quá trình kích hoạt khí Ar mạnh dẫn đến làm giảm độ khuyết tật và các nhóm chức trên bề mặt vật liệu [26].



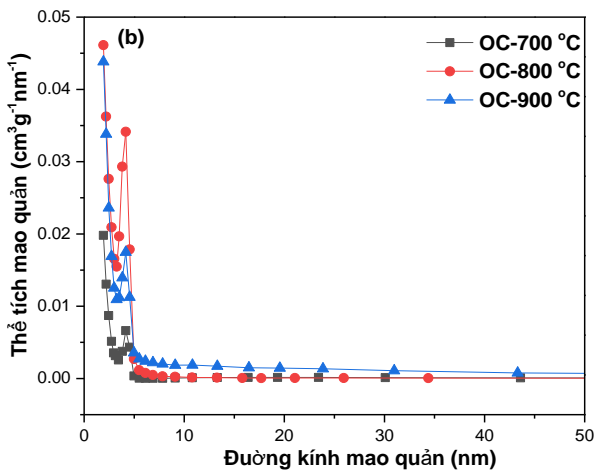
Hình 2: Phổ raman các mẫu vật liệu OC-a (a = 700; 800; 900 °C)

Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của các mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ  $\text{N}_2$  theo phương trình BET. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ  $\text{N}_2$  đối với OC-700 °C, OC-800 °C, OC-900 °C được thể hiện ở Hình 3.



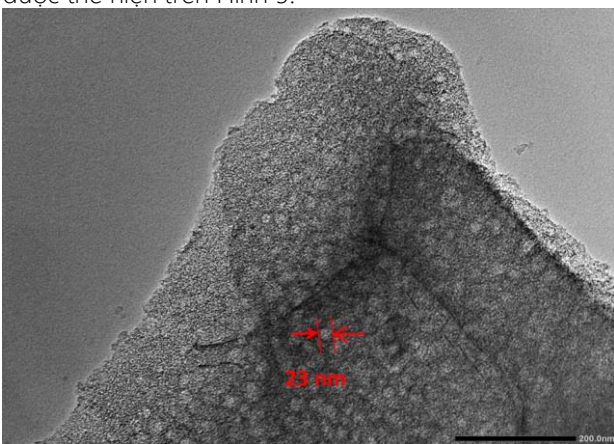
Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ  $\text{N}_2$  ở 77K của các mẫu vật liệu OC-a (a = 700; 800; 900 °C)

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> của các mẫu OC-700 °C, OC-800 °C, OC-900 °C ở Hình 3a thuộc hỗn hợp dạng I và IV với vòng trễ H4 (theo phân loại của IUPAC) [27], [28]. Điều này cho thấy, đặc trưng của hệ vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình, các mẫu vật liệu bắt đầu ngưng tụ ở áp suất tương đối P/P<sub>0</sub> mẫu OC có P/P<sub>0</sub> trong khoảng 0,10-0,80. Diện tích bề mặt của các mẫu OC- 700 °C, OC- 800 °C, OC- 900 °C lần lượt là 516,64; 628,13; 540,38 (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Hình 3b cũng cho thấy kích thước mao quản của các mẫu OC-700 °C, OC-800 °C, OC-900 °C lần lượt tương ứng là 1,73; 1.92 và 2,57 nm. Diện tích bề mặt lớn ứng với kích thước mao quản phù hợp cho thấy vật liệu tổng hợp được có khả năng hấp phụ tốt những phân tử nhỏ cũng như những phân tử cồng kềnh như phẩm nhuộm MB. Kích thước lỗ mao quản của các vật liệu được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4: Kích thước lỗ mao quản các mẫu vật liệu OC-a (a = 700; 800; 900 °C)

Để đánh giá cụ thể hơn về hình thái học của mẫu vật liệu sau khi nung, mẫu được chụp ảnh TEM. Kết quả được thể hiện trên Hình 5.

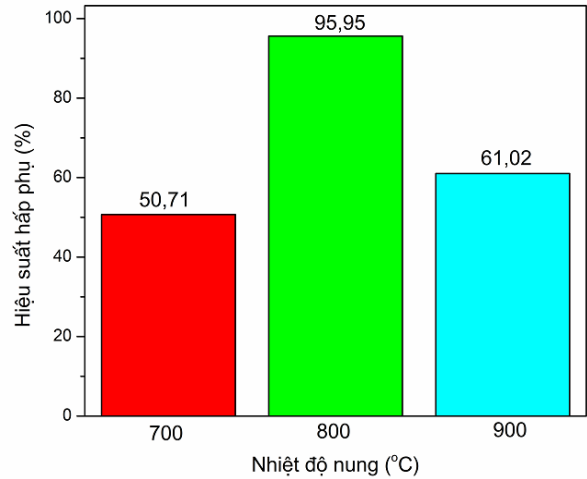


Hình 5. Ảnh TEM của mẫu vật liệu OC

Quan sát ở Hình 5 cho thấy mẫu vật liệu carbon được tổng hợp từ vỏ cam khi tiến hành nung ở 800 °C thu được kích thước khoảng 23 nm.

### Đánh giá khả năng hấp phụ MB của vật liệu OC ở nhiệt độ khác nhau

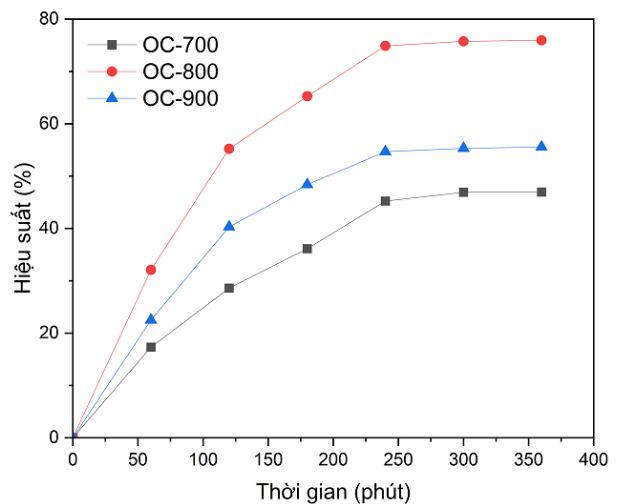
Hình 6 mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ nung vỏ cam đến hiệu suất hấp phụ MB. Kết quả cho thấy khi tăng nhiệt độ nung thì hiệu suất hấp phụ MB tăng và đạt hiệu suất cao nhất ở 800 °C, sau đó hiệu suất giảm khi nhiệt độ nung tăng lên đến 900 °C. Điều này phù hợp với kết quả từ phổ raman, tại nhiệt độ 800 °C thì số khuyết tật trên bề mặt OC là nhiều nhất và diện tích bề mặt riêng từ BET cũng lớn nhất là 628 m<sup>2</sup>/g.



Hình 6: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung OC đến hiệu suất hấp phụ MB

### Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu OC

#### Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ



Hình 7. Hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm MB theo thời gian tiếp xúc

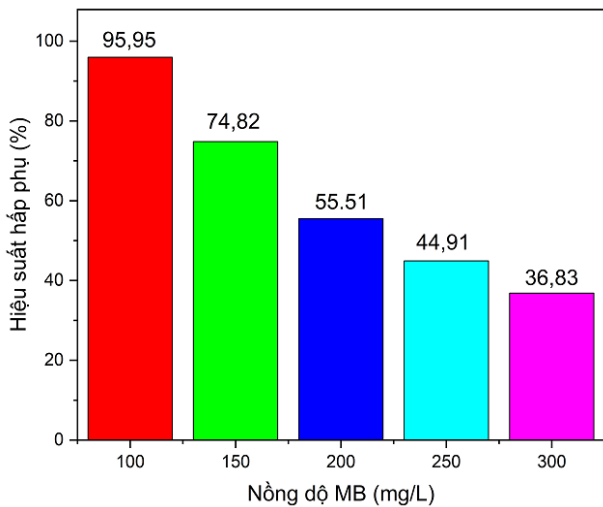
Khảo sát thời gian hấp phụ của các mẫu vật liệu được thực hiện đối với 3 mẫu vật liệu là OC-700, OC-800 và

OC-900 với khoảng thời gian là 360 phút. Điều kiện hấp phụ với nồng độ MB ban đầu là 150 mg/L, hàm lượng vật liệu là 1,0 g/L. Kết quả được thể hiện trên Hình 7.

Qua kết quả thực nghiệm cho thấy, sau thời gian 240 phút thì hiệu suất hấp phụ của các mẫu vật liệu không có sự thay đổi nhiều. Điều này cho thấy quá trình hấp phụ MB đã đạt đến trạng thái cân bằng. Như vậy, có thể chọn khoảng thời gian 240 phút để tiến hành quá trình hấp phụ trong các thí nghiệm tiếp theo.

*Ảnh hưởng nồng độ ban đầu của MB*

Kết quả ở Hình 8 cho thấy rằng sự hấp phụ của MB lên OC phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ ban đầu.



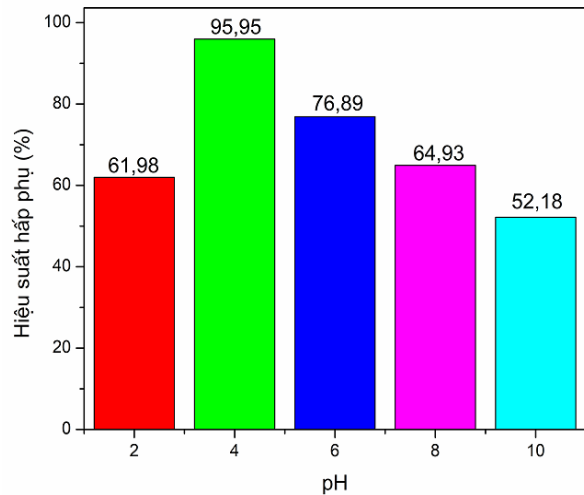
Hình 8: Ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất hấp phụ

Nồng độ ban đầu thuốc nhuộm cung cấp một lực quan trọng để vượt qua khả năng chống chuyển khối của thuốc nhuộm giữa pha lỏng và pha rắn, vì vậy tăng nồng độ ban đầu sẽ tăng cường khả năng hấp phụ của thuốc nhuộm. Mặt khác, quá trình hấp phụ thuốc nhuộm thường liên quan đến quá trình chuyển lượng lớn ban đầu các phân tử thuốc nhuộm từ dung dịch qua màng chất lỏng đến bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ và sau đó từ bề mặt bên ngoài đến các lỗ xốp của chất hấp phụ, sự hấp phụ của thuốc nhuộm lên chất hấp phụ có liên quan đến nồng độ ban đầu. Nhìn chung, tổng số tâm hấp phụ được cố định sẵn cho một lượng chất hấp phụ nhất định. Kết quả từ Hình 8 cho thấy, khi nồng độ dung dịch thuốc nhuộm nhỏ hơn 150 mg/L thì hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm cao đạt 95,95%. Tuy nhiên, khi nồng độ tăng 150 mg/L đến 250 mg/L thì hiệu suất hấp phụ giảm xuống rõ rệt. Điều này do bởi khi nồng độ thuốc nhuộm ở mức thấp thì vật liệu đang sẵn có số lượng các tâm hoạt động trên bề mặt, nên quá trình hấp phụ diễn ra hiệu quả.

Ngược lại, khi nồng độ MB ở mức cao hơn trong khi số lượng tâm hấp phụ không thay đổi, vì vậy hiệu suất hấp phụ giảm [29].

*Ảnh hưởng của pH dung dịch*

Độ pH của dung dịch thuốc nhuộm đóng vai trò quan trọng trong quá trình toàn bộ quá trình hấp phụ, đặc biệt là dung lượng quá trình hấp phụ [30]. Để đánh giá pH của dung dịch đến quá trình hấp phụ, thí nghiệm được tiến hành khảo sát dung dịch thuốc nhuộm MB với pH ban đầu từ 2 đến 10. Kết quả ảnh hưởng của pH được thể hiện trên Hình 9.



Hình 9: Hiệu suất hấp phụ MB của các mẫu có pH ban đầu khác nhau

Hình 9 cho thấy ảnh hưởng của pH dung dịch đến MB loại bỏ bởi OC, sự hấp phụ MB cao nhất của OC đạt được ở pH = 4,0 với hiệu suất loại bỏ MB đến 95,95% ở nồng độ ban đầu MB là 100 mg/L, ngược lại khi pH tăng thì lượng hấp phụ giảm. Điều này có thể là do trong môi trường nước, hằng số phân ly pKa của MB là 5,8 do vậy nó có thể tồn tại ở dạng phân tử khi pH < pKa và dạng ion hóa khi pH > pKa [31]. Nhưng với pH < 4 thì số lượng các vị trí hấp phụ mang điện tích âm giảm và số vị trí mang điện tích dương trên bề mặt tăng, điều này làm giảm hiệu quả hấp phụ của các thuốc nhuộm tích điện dương do lực đẩy tĩnh điện. Thêm vào đó, khả năng hấp phụ MB thấp ở pH trong môi trường acid có thể là do sự cạnh tranh của các ion H<sup>+</sup> dư thừa với các cation thuốc nhuộm có sẵn.

*Đẳng nhiệt hấp phụ methylene blue của vật liệu carbon*

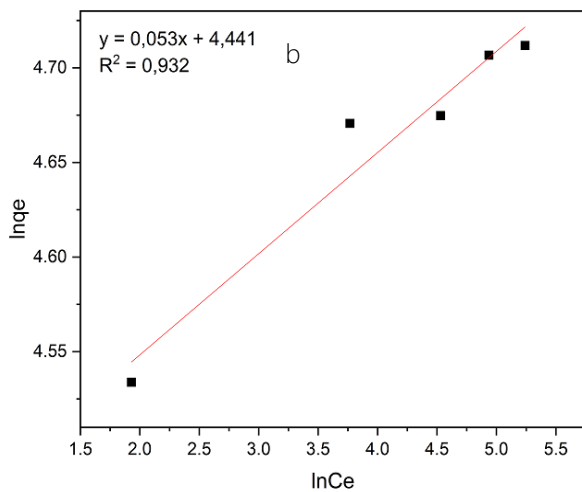
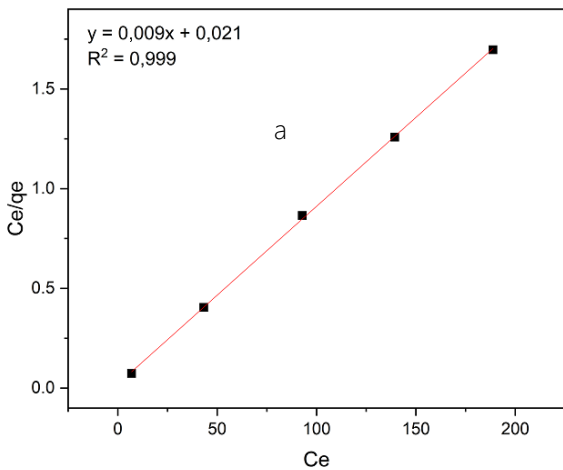
Quá trình hấp phụ tiến hành ở pH = 4 với các nồng độ MB ban đầu khác nhau, phân tích hồi quy C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub>; C<sub>e</sub> đối với mô hình Langmuir và hồi quy lnq<sub>e</sub>; lnC<sub>e</sub> đối với mô hình Freundlich.

Kết quả xác định nồng độ cân bằng  $C_e$  của quá trình hấp phụ MB trên carbon được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: Đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu carbon.

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$m$ (g)	$V$ (L)
100	6,884	93,11	0,1	0,1
150	43,231	106,77	0,1	0,1
200	92,79	107,21	0,1	0,1
250	139,31	110,69	0,1	0,1
300	188,75	111,25	0,1	0,1

Từ kết quả thu được tiến hành xây dựng mối quan hệ giữa  $q_e$  và  $C_e$  theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.



Hình 10: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) của MB trên carbon

Kết quả ở Hình 10 cho thấy mô hình đẳng nhiệt Langmuir có hệ số tương quan ( $R^2 = 0,999$ ) cao hơn so với mô hình của Freundlich ( $R^2 = 0,932$ ). Do đó, quá trình hấp phụ MB trên carbon tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Kết quả này khá phù hợp với nghiên cứu của Joseph và cộng sự [32]. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu carbon đối với MB được tính từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir là  $q_{max} = 111,11$  mg/g cao hơn so với vật liệu carbon được tổng hợp từ hạt cola [32].

### Kết luận

Đã tổng hợp thành công vật liệu carbon từ vỏ cam, có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm MB trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ dung dịch MB của vật liệu OC là khá cao đạt hiệu suất xấp xỉ 96% với nồng độ đầu của MB là 100 mg/L với thời gian hấp phụ là 240 phút. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của MB trên carbon thích hợp là: thời gian nung 800 °C, nồng độ đầu của MB là 100 mg/L, pH = 4,0. Quá trình hấp phụ MB trên vật liệu OC tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại là  $q_{max} = 111,11$  mg/g. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu carbon từ sinh khối vỏ cam trong lĩnh vực xử lý môi trường nước.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam tài trợ theo đề tài khoa học công nghệ với mã số B2023-DQN-02.

### Tài liệu tham khảo

1. N. Bao, Y. Li, Z. Wei, G. Yin, and J. Niu, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 5708-5719. <https://doi.org/10.1021/jp1100939>
2. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, Journal of hazardous materials, 177 (2010) 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
3. J. Labanda, J. Sabaté, and J. Llorens, Chemical Engineering Journal, 166 (2011) 536-543. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.013>
4. A. Demirbas, Journal of hazardous materials, 167 (2009) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.114>
5. W.-T. Tsai, K.-J. Hsien, and H.-C. Hsu, Journal of hazardous materials, 166 (2009) 635-641. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.071>

6. L. Ai, J. Jiang, and R. Zhang, *Synthetic Metals*, 160 (2010) 762-767. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.01.017>
7. S. S. Banerjee and D.-H. Chen, *Journal of hazardous materials*, 147 (2007) 792-799. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.079>
8. E. Vunain, A. Mishra, and B. Mamba, *International journal of biological macromolecules*, 86 (2016) 570-586. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>
9. M.-H. Baek, C. O. Ijagbemi, O. Se-Jin, and D.-S. Kim, *Journal of hazardous materials*, 176 (2010) 820-828. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.110>
10. B. Amarasinghe and R. A. Williams, *Chemical engineering journal*, 132 (2007) 299-309. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.016>
11. X.-g. Lu and Y.-t. Guo, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019) 12776-12787. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04753-7>
12. M. Mafra, L. Igarashi-Mafra, D. Zuim, E. Vasques, and M. Ferreira, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30 (2013) 657-665. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000300022>
13. N. Feng, X. Guo, and S. Liang, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1286-1292. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.096>
14. D. Lu, Q. Cao, X. Li, X. Cao, F. Luo, and W. Shao, *Hydrometallurgy*, 95 (2009) 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.008>
15. A. Gislén, M. Dacke, R. H. Kröger, M. Abrahamsson, D.-E. Nilsson, and E. J. Warrant, *Current Biology*, 13 (2003) 833-836. [https://doi.org/10.1016/S0960-9822\(03\)00290-2](https://doi.org/10.1016/S0960-9822(03)00290-2)
16. A. Khalfaoui, I. Bendjamaa, T. Bensid, A. H. Meniai, and K. Derbal, *Chemical Engineering*, 38 (2014) 361-366. <https://doi.org/10.3303/CET1438061>
17. M. Boumediene<sup>1</sup>, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17 (2015) 69-84. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000008>
18. A. Andreas, J. Reinaldo, and K. Tertira, *International Conference of Industrial, Mechanical, Electrical, and Chemical Engineering (ICIMECE)*, (2016) 59-62. <https://doi.org/10.1109/ICIMECE.2016.7910435>
19. T. A. Salman and M. I. Ali, *Iraqi Journal of Science*, 57 (2016) 1-13. [https://www.researchgate.net/publication/295546962\\_Potential\\_Application\\_of\\_Natural\\_and\\_Modified\\_Orange\\_Peel\\_as\\_an\\_Eco-friendly\\_Adsorbent\\_for\\_Methylene\\_Blue\\_Dye](https://www.researchgate.net/publication/295546962_Potential_Application_of_Natural_and_Modified_Orange_Peel_as_an_Eco-friendly_Adsorbent_for_Methylene_Blue_Dye)
20. L. V. Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kĩ thuật xử lí nước và nước thải*. NXB thống kê, Hà Nội, 2002.
21. M. Ulfa and D. Prasetyoko, *Conference Series: Materials Science and Engineering*, 617 (2019) 012001. doi:10.1088/1757-899X/617/1/012001
22. S. R. Al-Mhyawi, N. A.-H. Abdel-Tawab, and R. M. El Nashar, *Polymers*, 15 (2023) 277. DOI:10.3390/polym15020277
23. M. E. Fernandez, G. V. Nunell, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, *Industrial crops and products*, 62 (2014) 437-445. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>
24. L. Huang, Y. Zhou, X. Guo, and Z. Chen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 280-287. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.021>
25. M. Dresselhaus, A. Jorio, A. Souza Filho, and R. Saito, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368 (2010) 5355-5377. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0213>
26. K. Subramani, N. Sudhan, M. Karnan, and M. Sathish, *ChemistrySelect*, 2 (2017) 11384-11392. <https://doi.org/10.1002/slct.201701857>
27. K. S. Sing, *Pure and applied chemistry*, 57 (1985) 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
28. L. Yu, D. Tatsumi, and T. Kondo, *Journal of Wood Science*, 68 (2022) 29. <https://doi.org/10.1186/s10086-022-02036-3>
29. L. Ai et al., *Journal of hazardous materials*, 198 (2011) 282-290. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041>
30. R. Jain and M. Shrivastava, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 549-556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.101>
31. M. A. Zazouli, A. Azari, S. Dehghan, and R. Salmani Malekkolae, *Water science and technology*, 74 (2016) 2021-2035. DOI:10.2166/wst.2016.287
32. J. N. Nsami and J. K. Mbadcam, *Journal of chemistry*, 2013 (2013) 1-7. <https://doi.org/10.1155/2013/469170>