

DOI: 10.22144/ctu.jvn.2022.001

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU $Fe_3O_4$ /LIGNIN ỨNG DỤNG XỬ LÝ METHYLENE BLUE

Cao Lưu Ngọc Hạnh<sup>1\*</sup>, Lương Huỳnh Vũ Thanh<sup>1\*</sup>, Đặng Huỳnh Giao<sup>1</sup>, Phạm Mai Hương<sup>2</sup>, Lý Thị Huyền Trang<sup>3</sup> và Hà Tấn Tâm<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Sinh viên khóa 43 ngành Kỹ thuật vật liệu, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>3</sup>Sinh viên khóa 42 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Cần Thơ

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Cao Lưu Ngọc Hạnh (email: clnhanh@ctu.edu.vn),

Lương Huỳnh Vũ Thanh (email: lvhthanh@ctu.edu.vn)

### ABSTRACT

This study is aimed to synthesize  $Fe_3O_4$ /lignin materials and evaluate the material's ability to handle methylene blue. In which,  $Fe_3O_4$  was synthesized by co-precipitation method, lignin was extracted from sugarcane bagasse, and  $Fe_3O_4$ /lignin materials were combined through citric acid binding agent. The as-synthesized materials were evaluated by advanced analytical methods such as X-ray diffraction techniques to determine the structural characteristics of  $Fe_3O_4$  particles; Fourier transform infrared spectroscopy techniques to determine the presence of molecular bonding in the adsorbent; optical microscopy to determine the surface morphology of  $Fe_3O_4$ /lignin. The saturation magnetization of  $Fe_3O_4$  particles and  $Fe_3O_4$ /lignin materials determined by vibrating sample magnetometer is 95 and 49.5  $emu.g^{-1}$ , respectively.  $Fe_3O_4$ /lignin adsorption and desorption capacity of methylene blue was evaluated by UV-Vis method. As a result, the maximum adsorption efficiency of  $Fe_3O_4$ /lignin for methylene blue could reach 96.53% at pH 6-7 within 60 minutes and the desorption efficiency was 66.5% at 75 minutes. The treatment of methylene blue was fitted to pseudo-second order model and Langmuir isotherm adsorption model.

### TÓM TẮT

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm tổng hợp vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin và đánh giá khả năng xử lý methylene blue của vật liệu. Trong đó,  $Fe_3O_4$  được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa, lignin được trích ly từ bã mía và vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin được kết hợp thông qua tác nhân liên kết citric acid. Các vật liệu sau khi tổng hợp được đánh giá bởi các phương pháp phân tích hiện đại như kỹ thuật nhiễu xạ tia X để xác định đặc điểm cấu trúc của các hạt  $Fe_3O_4$ ; kỹ thuật quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier để xác định sự có mặt của các liên kết trong phân tử vật liệu hấp phụ; kính hiển vi quang học để xác định hình thái bề mặt của  $Fe_3O_4$ /lignin. Độ bão hòa từ của các hạt  $Fe_3O_4$  và  $Fe_3O_4$ /lignin được xác định bằng từ kế mẫu rung lần lượt là 95 và 49,5  $emu.g^{-1}$ . Khả năng hấp phụ và nhả hấp phụ methylene blue của  $Fe_3O_4$ /lignin được đánh giá bằng phương pháp UV-Vis. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ tối đa của  $Fe_3O_4$ /lignin đối với metylen blue có thể đạt 96,53% ở pH 6-7 trong 60 phút và hiệu suất nhả hấp phụ là 66,5% trong 75 phút. Việc xử lý metylene blue tuân theo mô hình động học giả kiến bậc hai và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 18/08/2021

Ngày nhận bài sửa: 23/09/2021

Ngày duyệt đăng: 26/02/2022

### Title:

Synthesis of  $Fe_3O_4$ /lignin for methylene blue treatment application

### Từ khóa:

$Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ /lignin, hấp phụ, methylene blue

### Keywords:

$Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ /lignin, adsorption, methylene blue

## 1. GIỚI THIỆU

Tình trạng ô nhiễm các nguồn nước đối với nước thải công nghiệp là một trong những vấn đề môi trường đáng quan tâm trong thời gian gần đây do vai trò quan trọng của nước đối với sự tồn tại của con người và các sinh vật. Thuốc nhuộm có trong chất thải của nhiều nhà máy sản xuất, chẳng hạn như: thuốc da, dệt, giấy, nhựa và thực phẩm (Alquadami et al., 2018). Tuy nhiên, hầu hết các loại thuốc nhuộm đều rất khó phân hủy và thường gây ra các vấn đề về sức khỏe nghiêm trọng đối với con người như: buồn nôn, loét da và gây nguy cơ ung thư cao (Saini et al., 2018). Do đó, việc xử lý chất thải thuốc nhuộm trước khi xả ra môi trường là vô cùng quan trọng. Thuốc nhuộm tổng hợp như methylene blue (MB) đang được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp, MB là một loại thuốc nhuộm cation đã được ứng dụng như một chất tạo màu trong ngành dệt may cũng như y học. Hiện nay, đã có nhiều nhà nghiên cứu sử dụng các phương pháp khác nhau để xử lý nước thải nhuộm MB, bao gồm phương pháp vật lý, hóa học và sinh học, chẳng hạn như phương pháp keo tụ (Verma et al., 2012), lọc màng (Alventosa-deLara et al., 2012), oxy hóa khử (Asghar et al., 2015), phân hủy quang xúc tác (Kordouli et al., 2015), trao đổi ion (Kenawy et al., 2018) và hấp phụ (Alquadami et al., 2016). Tuy nhiên, ở các phương pháp này có một số hạn chế như: chi phí xử lý cao, hiệu suất thấp, khó tách chất hấp phụ ra khỏi dung dịch sau xử lý. So với các phương pháp xử lý khác thì phương pháp hấp phụ được xem là phổ biến do có lợi thế về mặt kinh tế và là kỹ thuật tốt nhất để cải thiện việc loại bỏ thuốc nhuộm khỏi nước thải nhờ những ưu điểm như: tiết kiệm chi phí, hiệu quả, vận hành đơn giản, không nhạy cảm với các chất độc hại và có thể tái sinh (Aldawsari et al., 2021).

Hiện nay, có nhiều chất hấp phụ khác nhau đã được nghiên cứu sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm ra khỏi nguồn nước như: chitosan cấu trúc 3D (Rezakazemi et al., 2018), polyamide/vermiculite nanocomposites (Vidovix et al., 2019),  $Fe_3O_4$ @polydopamine/ $MnO_2$  (Abdullah et al., 2019), MWCNT/alumina composite (Kunde et al., 2019) và vật liệu siêu hấp phụ từ catecholamine và tinh bột (Mahmoodi-Babolan et al., 2019). Trong đó, các hạt nano từ tính  $Fe_3O_4$  đang được quan tâm mạnh mẽ như một loại chất hấp phụ mới và tốt hơn so với các chất hấp phụ để loại bỏ chất gây ô nhiễm do các tính năng đáng chú ý như: diện tích bề mặt cao, độ từ hóa bão hòa lớn, dễ dàng tách chất hấp phụ ra khỏi dung dịch nước bằng nam châm và đây

là chất hấp phụ hiệu quả về kinh tế. Tuy nhiên, hạt nano  $Fe_3O_4$  sau quá trình tổng hợp có xu hướng kết tụ với nhau do tương tác lưỡng cực từ mạnh và lực Van der Waals (Shao et al., 2008; Hou et al., 2013). Do vậy, hạt nano từ tính cần được bao bọc bởi các polymer để tránh sự kết tụ, giảm sự lắng đọng, hạn chế sự oxy hóa của hạt nano cũng như tạo cho bề mặt của chúng có những đặc thù khác biệt để phù hợp với từng ứng dụng khác nhau (Chi et al., 2012). Để cải thiện những hạn chế trên, việc chức năng hóa bề mặt hạt nano  $Fe_3O_4$  tạo thành cấu trúc lõi – vỏ là một phương pháp tối ưu nhất. Vì vậy, các hợp chất nano từ tính cũng đang được các nhà nghiên cứu phát triển để loại bỏ MB ra khỏi nước thải bằng cách kết hợp hạt nano  $Fe_3O_4$  với các chất thải sinh học nhằm làm tăng hiệu quả hấp phụ và mang lại hiệu quả kinh tế cao như hỗn hợp: hạt nano siêu thuận từ NP  $Fe_3O_4$  kết hợp dịch chiết lá *Zanthoxylum armatum* DC (Ramesh et al., 2018), polyacrylamide/ chitosan/ $Fe_3O_4$  (Zhang et al., 2020),  $Fe_3O_4$ @ $SiO_2$  (Alizadeh et al., 2020),  $Fe_3O_4$ -wheat straw (Pirbazari et al., 2014),  $Fe_3O_4$ @Fish scale (Gholami et al., 2018) và bã trà kết hợp nano sắt từ (Shi et al., 2018). Từ tính được biến đổi sẽ dẫn đến việc tăng cường tính ổn định và tiềm năng của các hạt nano  $Fe_3O_4$  bởi vì việc biến đổi các hạt nano từ tính bằng cách sử dụng chất thải sinh học sẽ dẫn đến hiệu suất loại bỏ và dung lượng hấp phụ của vật liệu cao hơn khi dùng để xử lý MB.

Ngày nay, vật liệu nanocomposite được quan tâm hơn cho các ứng dụng sinh học dựa vào khả năng tương thích và phân hủy sinh học của một số polymer sinh học kết hợp các tính năng đặc biệt như tính chất từ, tính chất quang của các chất gia cường nano. Trong đó, lignin (được tổng hợp từ bã mía - nguồn phụ phẩm nông nghiệp phổ biến ở nước ta) mang những đặc tính như: có tính tương thích sinh học và không mang độc tính, các sản phẩm của lignin được sử dụng rộng rãi làm chất phân tán, chất ổn định, chất kết dính, chất hấp phụ các kim loại nặng, đã và đang thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu. Tuy nước ta có nguồn nguyên liệu bã mía dồi dào nhưng việc nghiên cứu để tận dụng nguồn nguyên liệu này còn khá hạn chế, đa số chỉ dừng lại ở việc trích ly glucose, cellulose, lignin từ bã mía. Việc kết hợp lignin với nano sắt từ để làm vật liệu nano siêu thuận từ ứng dụng trong xử lý môi trường hầu như chưa được quan tâm nghiên cứu. Phần lớn họ chỉ tập trung vào việc sử dụng  $Fe_3O_4$  kết hợp lignin làm vật liệu nanocomposite để ứng dụng trong lĩnh vực sinh học và quang học, cụ thể là cố định enzyme hoặc cảm biến sinh học như  $Fe_3O_4$ /Lignin/PDA (Jędrzak et al., 2018), vật liệu

Fe<sub>3</sub>C@@C đã tổng hợp bằng cách sử dụng cacbon hóa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-lignin (Yuan et al., 2019), hạt nano lignin (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LNPs) được điều chế bằng phương pháp tự lắp ráp và nó có hoạt tính giống peroxidase tăng cường (Zhang et al., 2019) và nghiên cứu về rượu thu từ quá trình tiền xử lý xơ dừa xanh organosolv (GCF) được sử dụng để tổng hợp các hạt nano lignin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Araújo Padilha et al., 2020). Vì vậy, trong nghiên cứu này, một chất hấp phụ từ tính từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin dựa trên nguồn lignin từ bã mía - một nguồn phụ phẩm nông nghiệp bằng cách kết hợp các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vào lignin bằng phương pháp hóa học đơn giản và sau đó được sử dụng như một chất hấp phụ để loại bỏ MB ra khỏi dung dịch sẽ được thực hiện. Trong đó, thiết kế thí nghiệm tổng hợp vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin này sẽ phù hợp với khái niệm “waste to treat waste” nghĩa là dùng chất thải để xử lý chất thải, việc này sẽ mang ý nghĩa to lớn trong việc giải quyết vấn đề môi trường và tạo ra vật liệu có ý nghĩa về mặt kinh tế.

Nghiên cứu này trình bày phương pháp pha rắn để tổng hợp vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin và ứng dụng xử lý thuốc nhuộm MB trong môi trường nước giả thải. Các phương pháp hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), kính hiển vi quang học (OM), từ kế mẫu rung (VSM) và phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) đã được áp dụng để đánh giá các đặc tính của hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin và chất màu MB. Ảnh hưởng của các điều kiện thí nghiệm đến dung lượng hấp phụ (q<sub>e</sub>) và hiệu suất hấp phụ (%H) đã được khảo sát đối với các biến như: thời gian, khoảng pH, lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin và nồng độ ô nhiễm của MB. Tóm lại, nghiên cứu được đề ra với mục tiêu tìm ra giải pháp để loại bỏ thuốc nhuộm

MB trong môi trường nước với chi phí thấp, độ đáng tin cậy cao và thân thiện với môi trường.

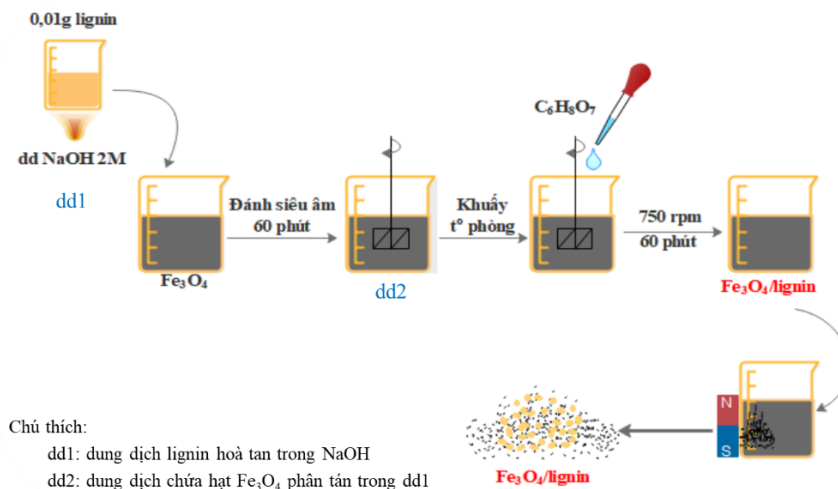
## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu

Ferrous chloride tetrahydrate (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, 99%, Xilong, Trung Quốc), ferric chloride hexahydrate (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99%, Xilong, Trung Quốc), ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99,5%, HCMC, Việt Nam), sodium hydroxide (NaOH, 99%, Merck, Đức), citric acid monohydrate (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O, 99,5%, Guangdong, Trung Quốc). Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Nước cất tại phòng thí nghiệm Công nghệ hóa học được sử dụng để làm dung môi hòa tan và rửa sản phẩm.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin

Quá trình tổng hợp vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được trình bày trong Hình 1. Đầu tiên, dung dịch 1 được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,01 g lignin (được trích ly từ bã mía theo Huệ và ctv. (2019)) trong 50 mL NaOH 2M, phản ứng được thực hiện trong 60 phút và phần lignin không phản ứng được loại bỏ sẽ được dung dịch 1. Tiếp theo, dung dịch 2 được chuẩn bị bằng cách phân tán 0,1 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (được tổng hợp theo Thanh và ctv. (2021)) vào dung dịch 1 và hỗn hợp phản ứng trong bể đánh siêu âm 60 phút, sau đó hỗn hợp tiếp tục được khuấy cơ học với tốc độ 750 vòng/phút sẽ cho dung dịch 2. Sau đó, nhỏ từ từ 1,5 mL tác nhân tạo liên kết citric acid vào dung dịch 2 và tiến hành khuấy trộn cơ học trong 1 giờ để phản ứng xảy ra triệt để. Cuối cùng vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được phân tách ra khỏi dung dịch bằng cách sử dụng nam châm. Sản phẩm tổng hợp được đem đi sấy khô ở 55°C trong 4 giờ và sau đó là nghiền nhỏ.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin

### 2.3. Hấp phụ methylene blue (MB)

Việc khảo sát khả năng hấp phụ MB của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được thực hiện trong phòng thí nghiệm bằng cách sử dụng phương pháp luân phiên từng bình để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như: pH, nồng độ MB, khối lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin và thời gian lắc. Trong đó, pH được điều chỉnh từ 5,0 đến 9,0 bằng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M, nồng độ MB thay đổi từ 10 đến 50 mg/L, khối lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin dao động trong khoảng 0,05 đến 0,25 g và thời gian lắc tăng dần từ 30 đến 90 phút. Hỗn hợp được đem đi đánh giá khả năng hấp phụ MB bằng cách ly tâm để loại bỏ chất hấp phụ và sau đó là pha loãng dung dịch ly tâm 10 lần, phân tích nồng độ MB sau hấp phụ được xác định bằng máy UV-Vis với bước sóng hấp phụ cực đại là 662,5 nm.

Bằng cách đo độ hấp phụ của dung dịch thuốc nhuộm trước và sau khi xử lý, việc loại bỏ MB trên chất hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin đã được nghiên cứu. Trong đó, dung lượng hấp phụ q<sub>e</sub> (mg/g) và hiệu suất hấp phụ H (%) được tính theo công thức (Kuang et al., 2020; Wang et al., 2020):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$H (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Với q<sub>e</sub> (mg/g) đại diện cho dung lượng hấp phụ, H (%) là hiệu suất loại bỏ MB, C<sub>0</sub> (mg/L) và C<sub>e</sub> (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ sau hấp phụ, V là thể tích dung dịch thuốc nhuộm MB (mL) và m là khối lượng chất hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin (g).

### 2.4. Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD, thiết bị D2 PHASER, BRUKER, Mỹ) dùng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu; phổ hồng ngoại (FTIR, thiết bị Agilent FTIR Cary 630, Mỹ) xác định sự có mặt của các nhóm chức và các liên kết trong phân tử của vật liệu hấp phụ; hình thái học bề mặt của vật liệu sau tổng hợp được thể hiện thông qua ảnh hiển vi quang học (OM, thiết bị Nikon Epiphot 200, Nikon, Nhật Bản); từ kế mẫu rung (VSM, thiết bị MicroSence EZ9, Mỹ) được sử dụng xác định tính chất từ của vật liệu từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin. Ngoài ra, máy quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis, thiết bị Model Cary 300 UV-VIS Agilent, Mỹ) dùng để xác định nồng độ dung dịch MB trước và sau khi hấp phụ bởi vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

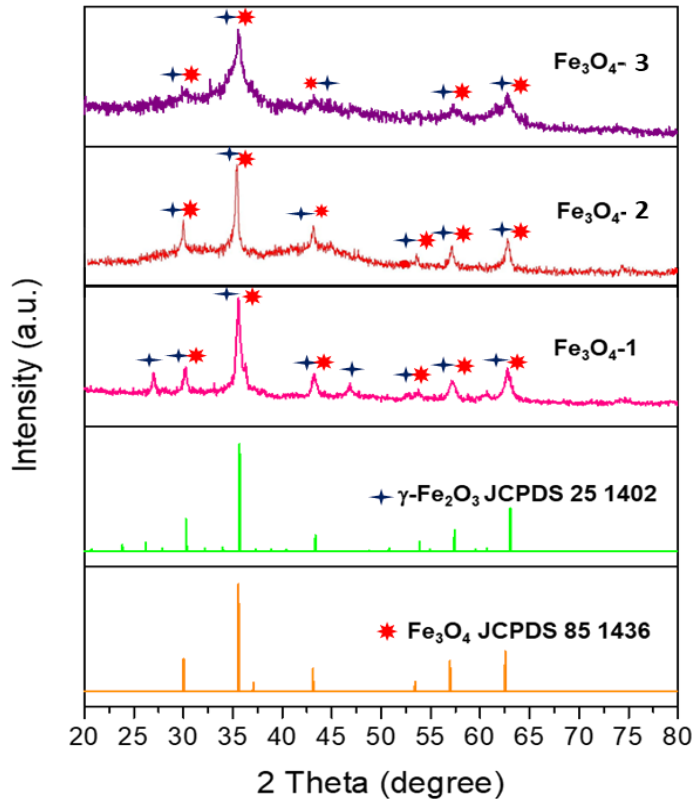
### 3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Sự thay đổi về cấu trúc tinh thể của các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 tương ứng với tỉ lệ Fe<sup>3+</sup>/OH<sup>-</sup> lần lượt là 5/4, 1/1 và 5/6 được thể hiện thông qua nhiễu xạ XRD trong Hình 2. Trong nhiễu xạ của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã được ghi nhận cùng với sự xuất hiện của các đỉnh tại vị trí 26° và 47,5° đặc trưng cho pha γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, do đó điều này đã chứng tỏ trong mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1 tồn tại cả hai pha là Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Điều này có thể lý giải là trong quá trình khử các ion Fe<sup>3+</sup> bởi tác nhân khử NaOH, các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã hình thành, nhưng tỉ lệ Fe<sup>3+</sup>/OH<sup>-</sup> thấp nên quá trình khử diễn ra chưa hoàn toàn, làm xuất hiện nhiều pha của sắt từ. Trong phổ của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ = 30,3°, 35,7°, 43,4°, 53,8°, 57,3° và 62,9° đặc trưng cho các pha của các vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được đánh dấu tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511) và (440). Kết quả này đã phù hợp với thẻ chuẩn (JCPDS No. 85-1436) và các nghiên cứu về tổng hợp hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Park et al., 2004; Wang et al., 2014). Tuy nhiên, mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 lại có các đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 và các đỉnh nhiễu xạ không rõ nét, dựa vào cơ sở này có thể dự đoán kích thước tinh thể trong mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 sẽ ít đồng đều hơn so với mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2. Nguyên nhân chính dẫn đến kích thước tinh thể của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 không đồng đều là do ở quá trình hình thành và phát triển mầm thành các hạt nano, khi nồng độ các phân tử Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đạt đến trạng thái bão hòa tới hạn, dẫn đến quá trình hình thành mầm diễn ra, sau đó mầm phát triển thành các hạt nano thông qua quá trình khuếch tán của phân tử Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lên bề mặt mầm. Do quá trình phản ứng tốc độ phản ứng diễn ra quá nhanh và số lượng mầm mới được hình thành song với quá trình phát triển mầm nên dẫn đến tình trạng hạt hình thành có kích thước không đều, trong đó các mầm được hình thành ở giai đoạn đầu sẽ phát triển thành các hạt nano có kích thước lớn hơn so với kích thước của các hạt nano được hình thành từ những mầm ở giai đoạn sau của quá trình (Wang et al., 2014).

Kết quả XRD cho thấy kích thước và hình dáng hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có thể kiểm soát thông qua việc điều chỉnh các yếu tố như nồng độ các ion Fe<sup>3+</sup> trong dung dịch, nồng độ tác nhân khử OH<sup>-</sup>, tốc độ hình thành mầm nano và với tỉ lệ Fe<sup>3+</sup>/OH<sup>-</sup> là 1/1 ở mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 đã đạt được sự cân bằng giữa tốc độ hình thành tinh thể và tốc độ phát triển tinh thể. Trong đó, kết quả tính toán kích thước mạng tinh thể của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thể hiện ở hằng số mạng tinh thể của mẫu có

giá trị từ 8,3796 Å, giá trị này lớn hơn giá trị hằng số mạng của  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  có hằng số mạng là 8,346 Å). Từ đây có thể khẳng định quá trình tổng

hợp thu được vật liệu đơn pha  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  trong mẫu  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ .

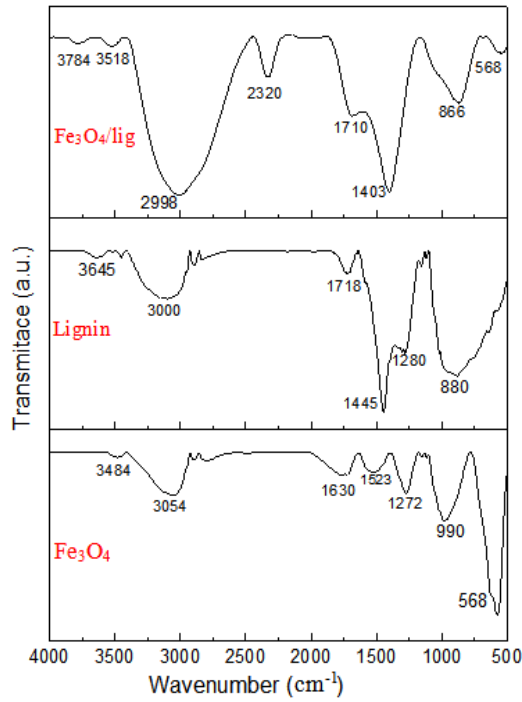


**Hình 2.** Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3 tương ứng với tỉ lệ Fe<sup>3+</sup>/OH<sup>-</sup> lần lượt là 5/4, 1/1 và 5/6

### 3.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

Phổ FT-IR được thực hiện để quan sát các liên kết hóa học bên trong hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lignin và  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$  đã được tổng hợp thể hiện trong Hình 3. Qua kết quả FT-IR của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lignin và  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$  đã cho thấy các dao động đặc trưng của các liên kết, cụ thể là vùng dao động của liên kết Fe-O thể hiện ở bước sóng  $568\text{ cm}^{-1}$  (Wang et al., 2014), đây là đỉnh đặc trưng của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nhưng cường độ yếu hơn đối với vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$ , nguyên nhân là do lignin đã phủ trên bề mặt của các hạt sắt từ sau khi gắn lignin vào  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tại các đỉnh  $1710\text{ cm}^{-1}$  (nhóm chức đặc trưng chứa trong cấu trúc của lignin) đại diện cho liên kết C=O của nhóm ketone, carbonyl và ester không liên hợp cũng xuất hiện tương tự trên vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$ . Theo quan sát, có một độ lệch khoảng  $8\text{ cm}^{-1}$  trên đỉnh ở  $1710\text{ cm}^{-1}$  đối với  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$  so với mẫu lignin. Sự thay đổi này là do liên kết hydro giữa các nhóm -OH trên  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và

các nhóm -OH trên lignin tạo ra. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả từ nghiên cứu của Petrie et al. (2021). Đặc biệt, vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$  đã xuất hiện các đỉnh mới như: đỉnh  $1403\text{ cm}^{-1}$  (đại diện cho liên kết C-H không đối xứng của nhóm methyl và methylene), đỉnh  $866\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho vị trí 2,6 của vòng thơm syringyl và các hydro của vòng thơm khác (Huệ & Nhi, 2019). Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của liên kết O-H trong nhóm peroxit thể hiện ở đỉnh  $2320\text{ cm}^{-1}$  do sự có mặt của citric acid dư trong quá trình tổng hợp vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$ , ở dải  $3784\text{-}2998\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết O-H của acid. Theo Liu et al. (2020), sự kéo giãn mũi  $3000\text{ cm}^{-1}$  của lignin và  $3054\text{ cm}^{-1}$  của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thành  $2998\text{ cm}^{-1}$  là do sự ester hóa của citric acid với nhóm -OH trên lignin và trên bề mặt hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Từ kết quả phân tích FTIR, cộng với sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và lignin trên vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$  đã chứng tỏ rằng lignin được gắn lên hạt nano sắt từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin}$  được tổng hợp thành công.

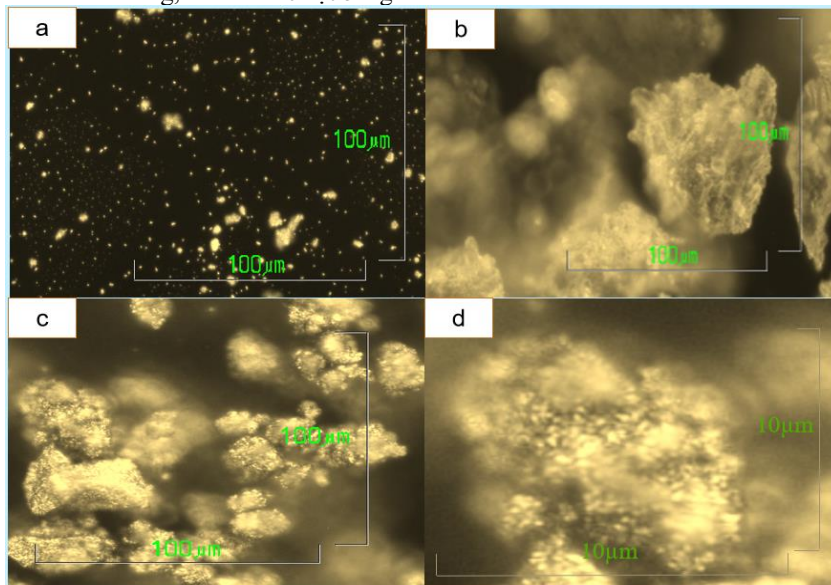


**Hình 3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin**

**3.3. Hiển vi quang học (OM)**

Kết quả phân tích hình dáng, kích thước hạt bằng

phương pháp kính hiển vi của các mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2, lignin và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được thể hiện qua Hình 4.



**Hình 4. Ảnh hiển vi quang học của các mẫu: (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2, (b) lignin, (c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin và (d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin khi phóng to**

Mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2 (Hình 4a) cho thấy phần lớn có dạng hình cầu, kích thước hạt tương đối nhỏ và với tỉ lệ Fe<sup>3+</sup>/OH<sup>-</sup> là 1/1 đã đảm bảo nồng độ tác nhân khử để hình thành các đơn pha Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, đồng thời đạt

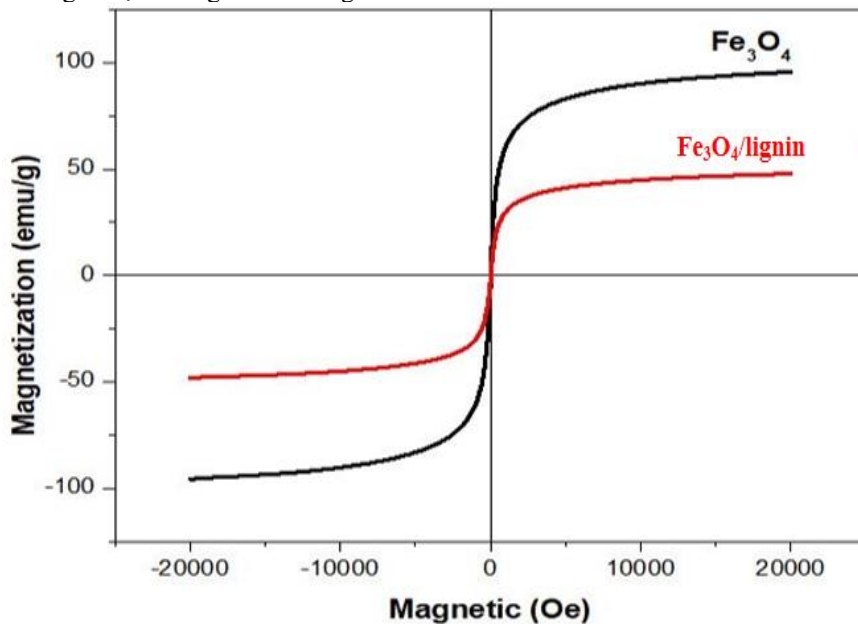
sự cân bằng giữa tốc độ hình thành và phát triển mầm làm cho hạt có sự đồng nhất cao. Đối với mẫu chỉ có lignin (Hình 4b), vật liệu kết tụ lại thành những mảng có kích thước tương đối lớn (khoảng

70 μm), không có hình dạng nhất định và thể hiện cấu trúc rỗng xốp. Sau khi kết hợp lignin với Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã lấp đầy các cấu trúc rỗng xốp của lignin thể hiện rõ trên Hình 4c và rất rõ trên Hình 4d. Điều này một lần nữa có thể khẳng định nghiên cứu đã thành công trong việc kết hợp lignin và các hạt nano sắt từ. Việc kết hợp này có ý nghĩa trong việc thu hồi vật liệu sau quá trình hấp phụ.

**3.4. Kết quả từ kế mẫu rung (VSM)**

Độ từ hóa bão hòa (Ms) là một trong những chỉ số quan trọng được sử dụng để đánh giá các đặc tính từ tính của các hạt vi cầu cao phân tử (Li et al., 2018). Trong nghiên cứu này, các đường cong từ hóa của các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được đo bằng VSM, thể hiện trong Hình 5. Kết quả đường cong từ hóa được trình bày trong Hình 5 có thể thấy độ từ dư bằng 0 và không có lực kháng từ đã chứng minh

được hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin đều có tính chất siêu thuận từ. Trong đó, tính chất này cho phép các hạt phân ứng lại khi từ trường áp vào, không có bất kì độ từ hóa lâu dài nào và phân tán nhanh chóng khi mất đi từ trường. Độ từ hóa của các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin lần lượt có giá trị 95 và 49,5 emu.g<sup>-1</sup>, sự sụt giảm độ từ hóa trong mẫu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin là do sự hiện diện của lớp lignin che chắn từ tính của các lõi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Với lớp phủ dày hơn sự che chắn từ tính càng nhiều là nguyên nhân dẫn đến sự giảm Ms càng cao. Từ quá trình tổng hợp đơn giản, phương pháp này đã tổng hợp thành công vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin với độ từ hóa bão hòa lớn. Việc này sẽ giúp cho vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin rất nhạy với từ trường, các pha rắn và lỏng dễ dàng bị phân tách. Do đó, vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin tổng hợp rất thích hợp cho việc ứng dụng vào các lĩnh vực khoa học.



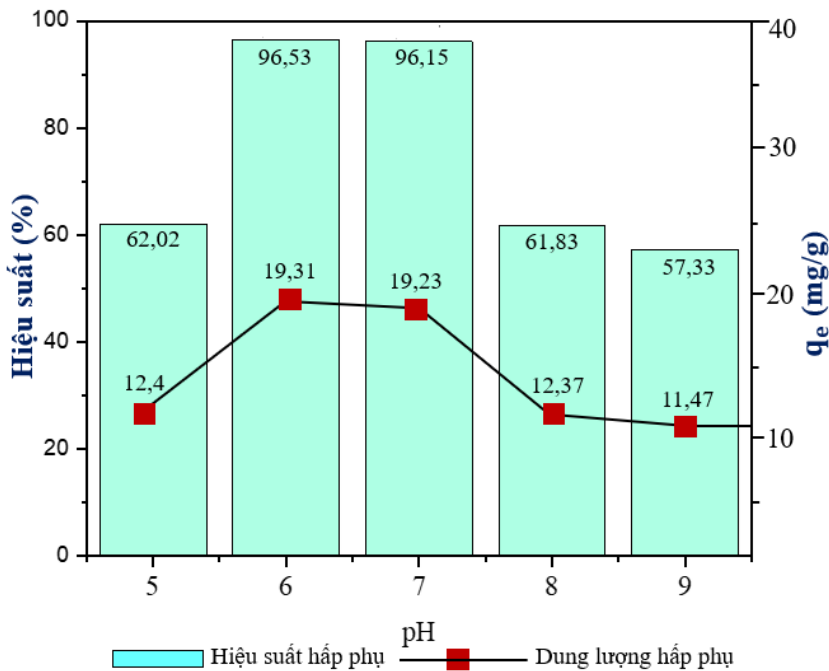
**Hình 5. Đường cong từ hóa của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin**

**3.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý methylene blue bởi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin**

**3.5.1. Ảnh hưởng của pH**

Để tối ưu hóa độ pH cho sự hấp phụ MB lên tổ hợp vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin, việc loại bỏ MB được thực hiện ở miền pH từ 5 đến 9 (pH được điều chỉnh bằng

dung dịch NaOH và HCl 0,1 M). Trong đó, điều kiện thí nghiệm là: lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin là 0,1 g; 100 mL MB nồng độ 20 mg/L và thời gian lắc trong 60 phút. Sự phụ thuộc của pH trong quá trình hấp phụ MB bằng chất hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được thể hiện trong Hình 6.



**Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ (q<sub>e</sub>) và hiệu suất hấp phụ MB (%H) của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin**

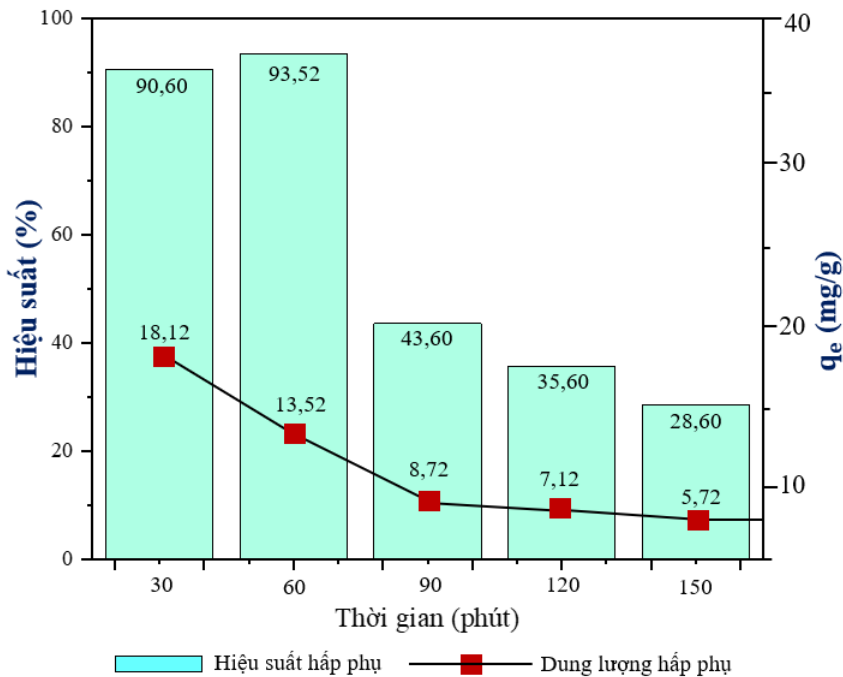
Khi thay đổi pH của dung dịch từ 5 đến 9 thì khả năng hấp phụ của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin có xu hướng tăng và sau đó giảm. Khi giá trị pH là 6 thì khả năng hấp phụ là cao nhất (96,53%) và dung lượng hấp phụ lớn nhất (19,31 mg/g). Hiện tượng này có thể giải thích bởi hai lý do. Thứ nhất, MB là thuốc nhuộm ở dạng cation mang điện tích dương, khi ở môi trường pH thấp (pH < 5) dung dịch chứa một lượng lớn H<sup>+</sup>, các ion H<sup>+</sup> này sẽ xảy ra hấp phụ cạnh tranh với các cation MB<sup>+</sup> trong dung dịch. Các ion H<sup>+</sup> nhỏ, dễ len sâu vào vật liệu, cho bề mặt vật liệu tích điện dương. Khi đó, vật liệu hấp phụ là Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin tích điện cùng dấu với cation MB<sup>+</sup>, làm xuất hiện lực đẩy giữa chúng vì thế khả năng hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin giảm dần đến hiệu suất hấp phụ thấp. Khi ở môi trường pH 6-7, lúc này vật liệu hấp phụ nằm trong khoảng pH<sub>PZC</sub> 5,8-6,3 (Budnyak et al., 2018) nên các ion H<sup>+</sup> trong dung dịch giảm dần dẫn đến sự cạnh tranh hấp phụ giảm đi. Bên cạnh đó, lực hút liên phân tử Van der Waals giữa các polymer lignin và chất màu hữu cơ MB khi này sẽ đóng vai trò là lực hút chính giữ các phân tử MB trên bề mặt các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin. Do

đó, quá trình hấp phụ diễn ra tốt hơn và hiệu suất hấp phụ cao hơn. Lý do thứ hai, khi ở môi trường kiềm (pH > 7) điện tích bề mặt của vật liệu hấp phụ đã chuyển biến mạnh mẽ dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm xuống một cách đáng kể. Điều này có thể lý giải là lignin đã bị bao phủ bởi một lượng lớn ion OH<sup>-</sup> trong môi trường kiềm, do đó khi pH tăng dần thì bề mặt hạt sẽ bị bao phủ bởi các ion OH<sup>-</sup> dẫn đến các phân tử MB khó tiếp cận vật liệu hấp phụ nên làm hiệu suất giảm. Do đó, giá trị pH tối ưu cho sự hấp phụ MB được chọn là 6 và được sử dụng cho tất cả các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo.

### 3.5.2. Ảnh hưởng của thời gian

Tác động của thời gian hấp phụ đến khả năng loại bỏ MB được khảo sát trong các thời gian khác nhau từ 30 đến 150 phút. Trong đó, các thông số được giữ cố định không đổi như: lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin là 0,1 g; 100 mL MB nồng độ 20 mg/L và pH được điều chỉnh ở mức 6 bằng dung dịch NaOH và HCl 0,1 M. Sự phụ thuộc của thời gian xử lý trong quá trình hấp phụ MB bằng chất hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được thể hiện trong Hình 7.





**Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến dung lượng hấp phụ ( $q_e$ ) và hiệu suất loại bỏ MB (%H) của vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin**

Hình 7 đã cho thấy tốc độ hấp phụ MB trên vật liệu tổ hợp  $Fe_3O_4$ /lignin tăng lên cùng với sự gia tăng thời gian xử lý cho đến khi đạt đến trạng thái cân bằng. Khả năng hấp phụ tối đa là 93,52% tại thời điểm cân bằng là 60 phút. Sau 60 phút, khả năng hấp phụ có xu hướng giảm dần. Nguyên nhân là do trong khoảng thời gian đầu từ 30 đến 60 phút, các cation  $MB^+$  trong dung dịch tiếp xúc của vật liệu lúc này là nhiều nhất thể hiện cho việc từ tính của vật liệu có khả năng hấp phụ rất cao trong khoảng thời gian ngắn. Điều này còn chứng tỏ rằng để đạt hiệu quả cao trong hấp phụ cần có thời gian thích hợp để chất hấp phụ và chất bị hấp phụ có thể tiếp xúc và để quá trình hấp phụ xảy ra triệt để. Sau khi thời gian hấp phụ tăng lên 90 phút, 120 phút và 150 phút, lượng hấp phụ lại bị giảm rất đáng kể. Hiện tượng này có thể giải thích do bề mặt vật liệu có khuynh hướng kết tụ khi thời gian khuấy đủ lâu, điều này dẫn đến diện tích bề mặt giảm và làm số tâm hấp phụ có trên bề mặt vật liệu. Hay nói cách khác, hiệu suất hấp phụ các cation  $MB^+$  ở khoảng thời gian trên 60 sẽ giảm do sự giảm số tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu hấp phụ, kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu hấp phụ chất màu hữu cơ bằng phụ phẩm nông nghiệp của Rehman et al. (2011). Cũng tương tự như hiệu suất hấp phụ (H), dung lượng hấp phụ ( $q_e$ ) cũng tăng khi thời gian hấp phụ ban đầu từ 30 đến 60 phút và giảm dần ở các mức thời gian sau. Ở thời gian 30

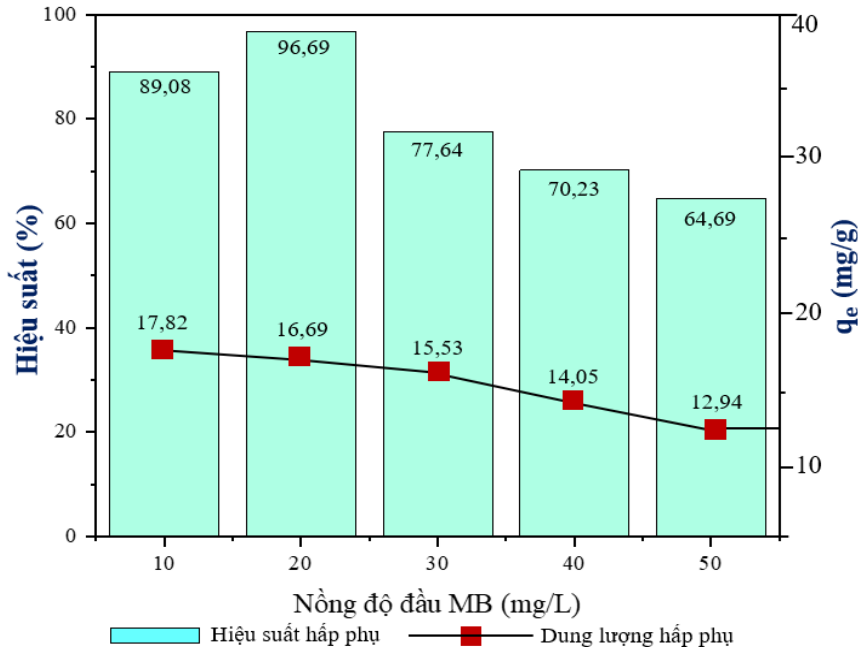
phút,  $Fe_3O_4$ /lignin có dung lượng hấp phụ đạt 18,12 mg/g và con số này không thay đổi nhiều ở mức thời gian 60 phút (13,52 mg/g). Vì vậy, 60 phút được chọn là thời gian xử lý tối ưu để loại bỏ các ion thuộc nhuộm MB.

### 3.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu chất bị xử lý

Tác động của nồng độ ban đầu của dung dịch thuốc nhuộm MB được thực hiện ở các nồng độ khác nhau từ 10 đến 50 mg/L. Trong đó, các thông số được giữ cố định không đổi như: lượng  $Fe_3O_4$ /lignin là 0,1 g, pH được điều chỉnh ở mức 6 bằng dung dịch NaOH và HCl 0,1 M và thời gian lắc là 60 phút. Sự phụ thuộc của nồng độ ban đầu chất bị xử lý (MB) trong quá trình hấp phụ MB bằng chất hấp phụ  $Fe_3O_4$ /lignin được thể hiện trong Hình 8. Kết quả cho thấy rằng khả năng hấp phụ của tổ hợp vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin có xu hướng tăng khi tăng nồng độ MB cho đến khi đạt trạng thái cân bằng. Khi tăng nồng độ MB từ 10 đến 50 mg/L, hiệu suất hấp phụ có xu hướng tăng ở 20 mg/L rồi giảm dần và sự chênh lệch hiệu suất giữa các mức khảo sát khá lớn. Sự gia tăng hấp phụ của thuốc nhuộm MB là do ban đầu khi nồng độ MB còn thấp, các cation  $MB^+$  di chuyển tự do, không bị cản trở, vật liệu hấp phụ dễ dàng tiếp xúc với hầu hết các cation  $MB^+$  có trong dung dịch. Vì vậy, ở các mức nồng độ thấp như 10 và 20 mg/L

lại cho hiệu suất hấp phụ cao hơn (89-90%) so với các mức nồng độ còn lại. Khi ở nồng độ cao, hiệu suất hấp phụ lại giảm là do khi nồng độ tăng lên, các cation MB<sup>+</sup> cũng tăng, trong cùng một thể tích nhưng lại nhiều cation trong dung dịch làm xảy ra sự va chạm, đẩy nhau giữa các thành phần này khiến việc tiếp xúc với Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin của các ion MB<sup>+</sup> trở nên khó khăn hơn, do đó hiệu suất có sự giảm xuống (Jin et al., 2018). Tuy nhiên, sự thay đổi dung lượng

hấp phụ MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin ngược lại so với hiệu suất hấp phụ, khi nồng độ MB tăng thì dung lượng hấp phụ tăng vì lúc này nồng độ các ion MB<sup>+</sup> trong dung dịch nhiều lên đồng nghĩa với việc lượng ion MB<sup>+</sup> để Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin hấp phụ tăng vì thế mà dung lượng hấp phụ cao dần qua từng mức nồng độ khảo sát. Do đó, để quá trình hấp phụ ổn định nhất, ta nên chọn nồng độ MB với 20 mg/L là nồng độ tối ưu.

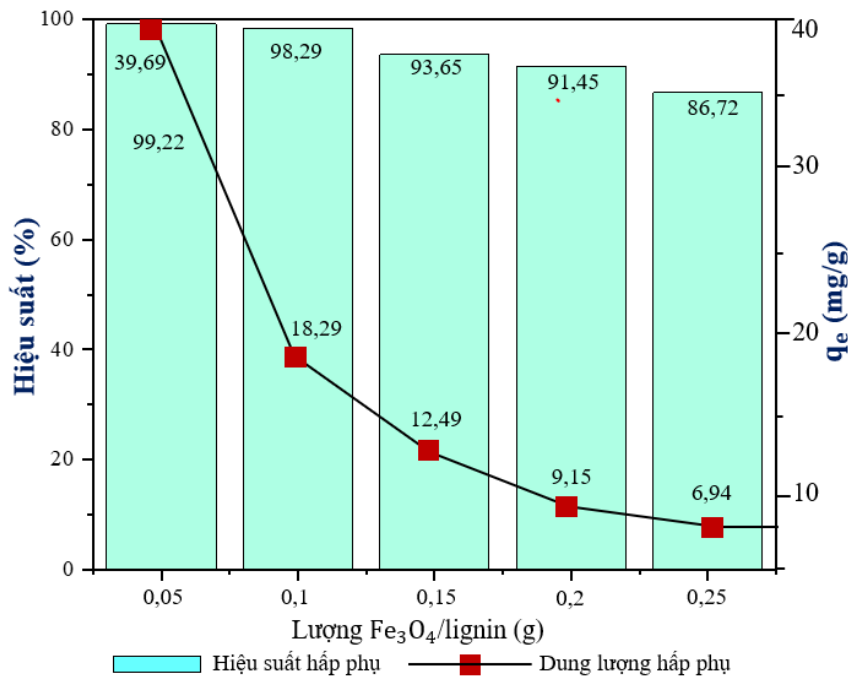


**Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ đầu chất bị xử lý đến dung lượng hấp phụ (q<sub>e</sub>) và hiệu suất loại bỏ MB (%H) của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin**

**3.5.4. Ảnh hưởng của lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin**

Ảnh hưởng của lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin đến sự hấp phụ MB được khảo sát bằng các lượng chất hấp phụ khác nhau từ 0,05, 0,1, 0,15, 0,20 và 0,25 g. Trong đó, các thông số được giữ cố định không đổi như: 100 mL MB nồng độ 20 mg/L, pH được điều chỉnh ở mức 6 bằng dung dịch NaOH và HCl 0,1 M và thời gian lắc là 60 phút. Sự phụ thuộc của lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin trong quá trình hấp phụ MB bằng chất hấp phụ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin được thể hiện trong Hình 9. Kết quả cho thấy sự loại bỏ chất hấp phụ đã giảm từ 39,69 còn 6,94 mg/g do lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin tăng từ 0,05 đến 0,25 g. Khi lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin sử dụng tăng dần thì hiệu suất hấp phụ cũng giảm theo, hiệu suất hấp phụ cao nhất khi dùng 0,05 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin đạt 99,22% và thấp nhất là 0,25 g với hiệu suất

86,72%. Điều này là do khi lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin tăng dần trong cùng một thể tích hấp phụ, diện tích tiếp xúc giữa các vật liệu hấp phụ là Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin với các ion MB<sup>+</sup> về lý thuyết sẽ là cao, cùng với đó trung tâm hoạt động hấp phụ cũng nhiều nên làm cho khả năng hấp phụ MB của các Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin tăng. Tuy nhiên, vì bản chất của lignin là các polymer nên đã xảy ra hiện tượng kết tụ của các hạt vật liệu làm cho diện tích bề mặt giảm, do đó khi tăng lượng vật liệu hấp phụ lên nhiều sẽ làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu (Jin et al., 2018). Tương tự như hiệu suất hấp phụ, dung lượng hấp phụ giảm dần khi tăng lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin khảo sát, cao nhất ở mức 0,05 g (39,69 mg/g) và thấp nhất ở mức 0,25 g (6,94 mg/g). Qua kết quả khảo sát, lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin sử dụng hấp phụ MB được chọn là 0,1 g để quá trình hấp phụ là ổn định và tránh gây lãng phí nguyên liệu sử dụng.



**Hình 9. Ảnh hưởng của lượng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin đến dung lượng hấp phụ (q<sub>e</sub>) và hiệu suất loại bỏ MB (%H) của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin**

Quá trình hấp phụ MB của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin cho thấy khả năng hấp phụ MB của vật liệu (với dung lượng hấp phụ 18,29 mg/g) là khá cao khi so

sánh với một số vật liệu hấp phụ khác như được trình bày trong Bảng 1.

**Bảng 1. So sánh dung lượng hấp phụ MB của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin với các vật liệu hấp phụ khác**

Vật liệu hấp phụ	pH	q <sub>e</sub> (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Vật liệu nano tổ hợp (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO)	6	16,56	Gao et al. (2013)
Mạt cưa	7	38	Lutterotti et al. (2019)
Hạt chitosan xốp	6	7,25	Faraji et al. (2010)
Vật liệu Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /lig	6	18,29	Nghiên cứu này

3.5.5. *Quá trình nhả hấp phụ*

Nhằm đánh giá quá trình nhả hấp phụ của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin sau khi đã hấp phụ phẩm màu MB, việc khảo sát thời gian để giải phóng MB là vô cùng cấp thiết. Công việc đánh giá được tiến hành như sau: đầu tiên là phân tán vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin đã hấp phụ MB vào 50 mL dung dịch HCl 1 M, sau đó hỗn hợp được lắc ở điều kiện nhiệt độ 37 °C và các khoảng thời gian để khảo sát dao động từ 30 đến 90 phút. Kết quả quá trình nhả hấp phụ của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin thể hiện trong Hình 10.

Dựa vào đường chuẩn của MB và kết quả phân tích từ đồ thị (Hình 10), việc xác định lượng MB phóng thích tại từng thời điểm dựa theo công thức:

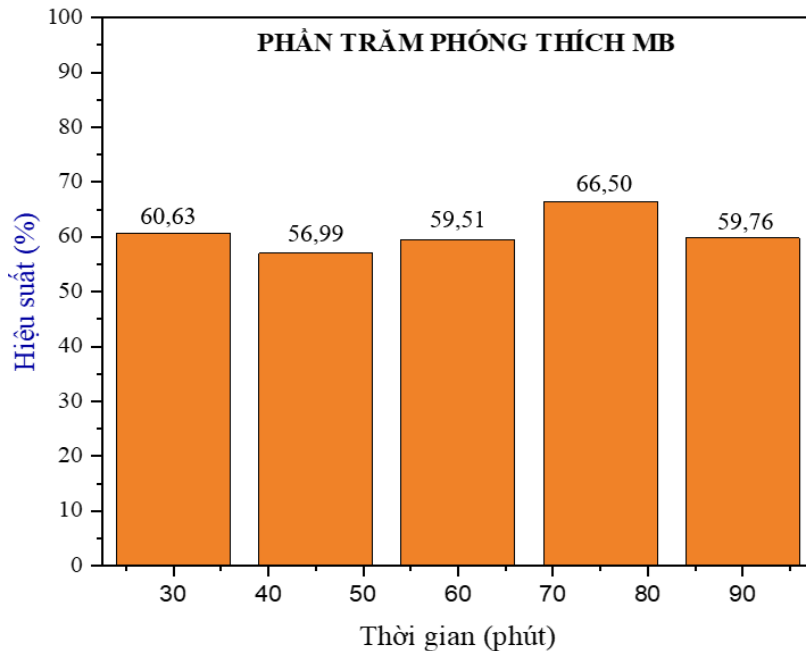
$$\%MB_{giải\ phóng} = \left( \frac{C_{0,MB} - C_{t,MB}}{C_{0,MB}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Trong đó, C<sub>0,MB</sub> và C<sub>t,MB</sub> là nồng độ MB ban đầu và tại thời điểm t

Kết quả khảo sát về quá trình nhả hấp phụ của vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin đã cho thấy được trong khoảng thời gian khảo sát từ 30 đến 90 phút thì ở 75 phút vật liệu đã đạt hiệu suất nhả hấp phụ tối ưu là 66,5%. Khi quá trình phóng thích được lắc liên tục, dẫn đến kết quả phần trăm phóng thích MB ở các mức thời gian khảo sát đều cho kết quả dao động quanh vị trí 60%, chỉ có mức 45 phút là khoảng 57%. Điều này cho thấy được ở những khoảng thời gian khác nhau, hiệu suất phóng thích không có sự chênh lệch nhiều. Quá trình nhả hấp phụ diễn ra chủ yếu là sự thay thế các ion MB<sup>+</sup> trên bề mặt vật liệu hấp phụ bằng các cation H<sup>+</sup> đến từ HCl. Kết quả này cho thấy khoảng 60% các ion MB<sup>+</sup> đã được hấp phụ ở bề mặt và các vùng lân cận bề mặt pha rắn nên quá trình nhả hấp phụ đã được diễn ra khá nhanh và ổn định quanh giá

trị 60%, phần còn lại của MB có thể đã được khuếch tán vào phần không gian lỗ xốp bên trong của vật liệu hấp phụ. Điều này một lần nữa cho thấy vật liệu

hấp phụ có cấu trúc lỗ xốp và các tâm hấp phụ tồn tại ở cả phần diện tích bên trong lỗ xốp và phần diện tích bên ngoài hạt vật liệu hấp phụ.



**Hình 10. Đồ thị biểu diễn phần trăm phóng thích MB trong dung dịch HCl theo thời gian**

3.5.6. Các mô hình đẳng nhiệt xử lý

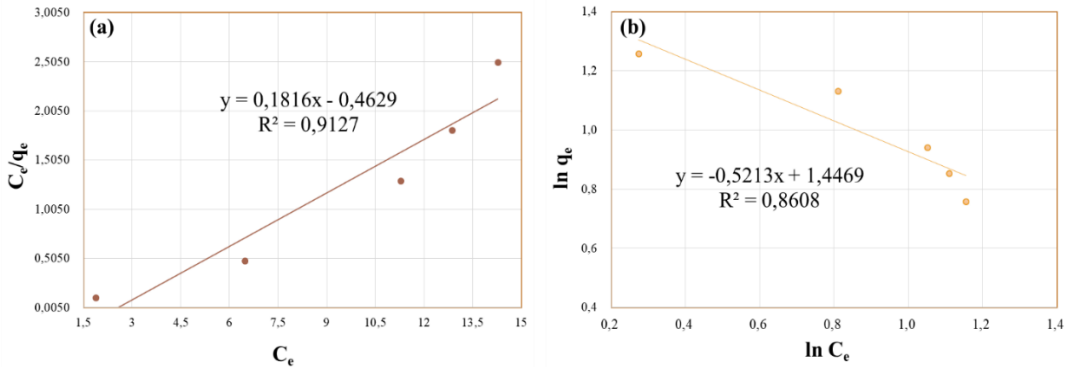
Quá trình hấp phụ được chia thành hai phần, một là hấp phụ chất ô nhiễm và hai là giải chất ô nhiễm ra khỏi chất hấp phụ. Khi tốc độ của hai quá trình này như nhau thì sự hấp phụ sẽ đi vào trạng thái cân bằng động. Đường đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng để nghiên cứu mối tương quan giữa khả năng hấp phụ cân bằng và nồng độ cân bằng của các chất ô nhiễm trong những điều kiện nhất định (ở nhiệt độ và pH không thay đổi). Qua đây có thể thấy rõ, động học hấp phụ chủ yếu nghiên cứu về tốc độ phản ứng giữa chất hấp phụ với chất bị hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để đánh giá quá trình hấp phụ MB trong nghiên cứu này và các thông số của đường đẳng nhiệt của hai mô hình được lập trong Bảng 2.

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu để cung cấp cơ sở cho quá trình hấp phụ, chỉ ra cơ chế hấp phụ có thể xảy ra và ước tính khả năng hấp

phụ. Hai mô hình, gồm Langmuir và Freundlich trong Hình 11 được sử dụng để mô tả quá trình đẳng nhiệt hấp phụ. Trong đó, mô hình Langmuir giả định rằng sự hấp phụ là cục bộ trên một lớp đơn chất và tất cả các vị trí hấp phụ trên chất hấp phụ là đồng nhất và có cùng khả năng hấp phụ (Indra et al., 2006). Phương trình đẳng nhiệt Langmuir có công thức như sau:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (4)$$

Trong đó,  $C_e$  là nồng độ cân bằng (mg/L),  $Q_e$  là lượng thuốc nhuộm (MB) được hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/L),  $Q_{max}$  là hằng số Langmuir liên quan đến khả năng hấp phụ (mg/L) và  $K_L$  là tốc độ hấp phụ (L/mg). Giá trị của  $R^2$  thu được từ đồ thị tuyến tính  $C_e/Q_e$  so với  $C_e$  là 0,913 (Hình 11a). Điều này đã chứng tỏ quá trình hấp phụ đáp ứng mô hình đẳng nhiệt Langmuir và giá trị  $Q_{max}$  và  $K_L$  được thể hiện trong Bảng 2.



**Hình 11. Đường hấp phụ đẳng nhiệt xử lý theo mô hình: (a) Langmuir và (b) Freundlich**

Độ đáng tin cậy của quá trình hấp phụ, chất hấp phụ được đánh giá bằng thông số  $R_L$ , tương ứng với công thức sau đây (Yao et al., 2010):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

Trong đó,  $C_0$  là nồng độ thuốc nhuộm (MB) ban đầu (mg/L) và giá trị  $R_L$  sẽ cho biết đường đẳng nhiệt thuộc loại: không thuận lợi ( $R_L = 0$ ), thuận lợi ( $0 < R_L < 1$ ), tuyến tính ( $R_L = 1$ ) hoặc là không thuận lợi ( $R_L > 1$ ). Vì giá trị  $R_L$  của sự hấp phụ MB trên vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin nằm trong khoảng 0,049-0,203 nên đã chứng minh được quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Hình 11b) dựa trên giả thiết rằng các quá trình hấp phụ nhiều lớp sẽ xảy ra chủ yếu trên các bề mặt không đồng nhất.

Phương trình tuyến tính đẳng nhiệt Freundlich được hiển thị trong công thức sau (Kuang et al., 2020):

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Trong đó,  $K_f$  là hằng số liên quan đến năng lượng hấp phụ (mg/g) và giá trị của  $R^2$  thu được từ đồ thị tuyến tính của  $\ln Q_e$  so với  $\ln C_e$  là 0,861. Do đó, khi so sánh hai giá trị của  $R^2$  từ hai mô hình đẳng nhiệt thì mô hình Langmuir phù hợp với dữ liệu hấp phụ cân bằng thực nghiệm hơn so với mô hình Freundlich. Đối với giá trị độ dốc ( $1/n$ ) biểu thị cường độ hấp phụ hoặc độ không đồng nhất của bề mặt hấp phụ, nếu giá trị  $1/n$  nằm trong khoảng 0,1 đến 1,0 thì đây là một quá trình hấp phụ tốt. Vì giá trị  $1/n$  trong nghiên cứu này có chỉ số nằm trong khoảng cho phép (0,5213) nên có thể kết luận quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi.

**Bảng 2. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt xử lý Langmuir và Freundlich cho quá trình xử lý MB trên vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin**

Mô hình hấp phụ	Thông số đẳng nhiệt	$R^2$
Langmuir	$Q_{max} = 5,507$ mg/g $K_L = 0,392$ mg/g $R_L = 0,049-0,203$	0,913
Freundlich	$K_f = 2,365$ $1/n = 0,5213$	0,861

**4. KẾT LUẬN**

Vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin đã được tổng hợp thành công thông qua phản ứng hóa học đơn giản và vật liệu được đánh giá là có hiệu quả trong môi trường nước để loại bỏ phẩm nhuộm màu MB. Các kỹ thuật khác nhau như XRD, FTIR, OM và VSM đã được sử dụng để kiểm tra các đặc tính nổi bật của vật liệu. Kết quả từ OM cho thấy hạt nano có dạng hình cầu. Sự loại bỏ tối đa phẩm nhuộm màu MB bằng vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin được quan sát ở pH 6-7, nồng độ đầu của MB 20 mg/L, lượng  $Fe_3O_4$ /lignin là 0,1 g và thời gian là 60 phút. Trong đó, từ độ bão hòa của hạt nano

$Fe_3O_4$  và vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin được xác định bằng từ kế mẫu rung (VSM) có giá trị lần lượt là 95 và 49,5 emug. Kết quả khảo sát quá trình nhả hấp phụ của vật liệu trong khoảng thời gian từ 30-90 phút đã cho thấy kết quả nhả hấp cao nhất của vật liệu là ở 75 phút, tương ứng với hiệu suất giải phóng MB 66,5%. Đồng thời quá trình hấp phụ của vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin tuân theo các mô hình Langmuir và Freundlich. Tóm lại, vật liệu  $Fe_3O_4$ /lignin được xem là một vật liệu tiềm năng đầy hứa hẹn để xử lý nước thải trong công nghiệp, đặc biệt là phẩm nhuộm màu MB.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Abdullah, A. B., Muhammad, H. A. M., & Tawfik, A. S. (2019). Methylene blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103107. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103107>
- Aldawsari, A. M. (2021). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ABDA nanocomposite as a new adsorbent effective removal of methylene blue dye: isotherm, kinetic, and thermodynamic study. *Separation Science and Technology*, 56(3), 474-484. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1722169>
- Alizadeh, A., Fakhari, M., Safaei, Z., Khodeai, M. M., Repo, E., Asadi, A. (2020). Ionic liquid-decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanocomposite coated on talc sheets: An efficient adsorbent for methylene blue in aqueous solution. *Inorganic Chemistry Communications*, 121, 108204. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108204>
- Alqadami, A. A., Naushad M., Abdalla, M. A., Ahamad, T., Alothman, Z. A., & Alshehri, S. M. (2016). Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TSC nanocomposite: highly efficient removal of toxic metal ions from aqueous medium. *RSC Advances*, 6(27), 22679-22689. <https://doi.org/10.1039/C5RA27525C>
- Alqadami, A. A., Naushad, M., Alothman, Z. A., & Ahamad, T. (2018). Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: kinetics, isotherm and mechanism. *Journal of Environmental Management*, 223, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.090>
- Alventosa-deLara, E., Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., & Iborra-Clar, M. I. (2012). Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: optimization of membrane performance. *Journal of Hazardous Materials*, 209, 492-500. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.065>
- Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, 87, 826-838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>
- Budnyak, T. M., Aminzadeh, S., Pylypchuk, I. V., Sternik, D., Tertykh, V. A., Lindström, M. E., & Sevastyanova, O. (2018). Methylene blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4997-5007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.041>
- Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Tu, J., Zhao, L., Li, N., & Li, T. (2012). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> – Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of colloid and interface science*, 383(1), 96-102. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.027>
- Faraji, M., Yamini, Y., & Rezaee, M. (2010). Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society* 7(1), 1-37. <https://doi.org/10.1007/BF03245856>
- Gao, S., Liu, X., Xu, T., Ma, X., Shen, Z., Wu, A., Zhu, Y., & Hosmane, N. S. (2013). Synthesis and characterization of Fe<sub>10</sub>BO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> and GdFeO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>: nanocomposites of bifunctional materials. *Chemistry Open* 2(3), 88-92. <https://doi.org/10.1002/open.201300007>
- Gholami, N., Koochi, A. D., & Pirbazari, A. E. (2018). Fabrication, characterization, regeneration and application of nanomagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@fish scale as a bio-adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(3), 219-234.
- Hou, Y. H., Chen, X., Li, J., Chen, Z., & Gai, X. L. (2013). Isolation of PCR-ready genomic DNA from *Aspergillus niger* cells with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> microspheres. *Separation and Purification Technology*, 116, 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.033>
- Huê, H. K., & Nhi, T. C. Y. (2019). *Trích ly lignin từ bã mía và ứng dụng hấp phụ kim loại nặng, chất màu hữu cơ* (Luận văn tốt nghiệp đại học). Trường Đại học Cần Thơ.
- Indra, D. M., Vimal, C. S., & Nitin, K. A. (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes Pigment*, 69, 210–223. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>
- Jędrzak, A., Rębiś, T., Nowicki, M., Synoradzki, K., Mrówczyński, R., & Jesionowski, T. (2018). Polydopamine grafted on an advanced Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/lignin hybrid material and its evaluation in biosensing. *Applied Surface Science*, 455, 455-464. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.155>
- Jin, Y., Zeng, C., Lü, Q. -F., & Yu, Y. (2019). Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.213>
- Kenawy, E. R., Ayman, A. G., Wabaidur, S. M., AliKhan, M., RazaSiddiqui, M., Zeid, A. A., Alqadami, A. A., & Hamid, M. (2018). Cetyltrimethylammonium bromide intercalated

- and branched polyhydroxystyrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes. *Journal of Environmental Management*, 219, 285-293.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.121>
- Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A., & Kordulis, C. (2015). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128-135.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.010>
- Kuang, Y., Zhang, X., & Zhou, S. (2020). Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*, 12(2), 587.  
<https://doi.org/10.3390/w12020587>
- Kunde, G. B., Sehgal, B., & Ganguli, A. K. (2019). Synthesis of mesoporous rebar MWCNT/alumina composite (RMAC) nodules for the effective removal of methylene blue and Cr (VI) from an aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 374, 140-151.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.099>
- Li, X., He, Y., Sui, H., & He, L. (2018). One-step fabrication of dual responsive lignin coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for efficient removal of cationic and anionic dyes. *Nanomaterials*, 8(3), 162. <https://doi.org/10.3390/nano8030162>
- Liu, G., Li, L., Dai, Z., Qi, Q., Wu, J., Ma, L.Q., Tang, C., Xua, J. (2020). Organic adsorbents modified with citric acid and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enhance the removal of Cd and Pb in contaminated solutions. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125108-125118.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125108>
- Lutterotti, L., Pilliere, H., Fontugne, C., Boullay, P., & Chateigner, D. (2019). Full-profile search-match by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 52(3), 587-598.  
<https://doi.org/10.1107/S160057671900342X>
- Thanh, L. H. V., Anh, T. T. P., Kiệt, N. T., & Đức, Đ. (2021). Tổng hợp vật liệu nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> cấu trúc lõi vỏ có độ từ hóa cao. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 57(3A), 53-64.  
<https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2021.085>
- Mahmoodi-Babolan, N., Heydari, A., & Nematollahzade, A. (2019). Removal of methylene blue via bioinspired catecholamine/starch superadsorbent and the efficiency prediction by response surface methodology and artificial neural network-particle swarm optimization. *Bioresource technology*, 294, 122084.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122084>
- Padilha, C. E. A., Nogueira, C. C., Souza, D. F. S., Oliveira, J. A., & Santos, E. S. D. (2020). Organosolv lignin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles applied as a β-glucosidase immobilization support and adsorbent for textile dye removal. *Industrial Crops and Products*, 146, 112167.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112167>
- Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. -G., Noh, H. - J., Kim, J. - Y., Park, J. - H., Hwang, N. - M., & Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*, 3, 891-895.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1251>
- Pirbazari, A. E., Saberikhah, E., & Kozani, S. S. H. (2014). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. *Water Resources and Industry*, 7, 23-37.  
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.09.001>
- Ramesh, A. V., Devi, D. R., Botsa, S. M., & Basavaia, K. (2018). Facile green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using aqueous leaf extract of *Zanthoxylum armatum* DC. for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6(2), 145-155.  
<https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1459335>
- Rehman, R., Anwar, J., Mahmud, T., Salman, M., Shafique, U., Zaman, W.U. (2011). Removal of Murexide (Dye) from Aqueous Media using Rice Husk as an Adsorbent. *Journal-Chemical Society of Pakistan*, 33(4), 598-603.
- Rezakazemi, M., Ahmad, B. A., Gavin, M. W., & Shirazian, S. (2018). Quantum chemical calculations and molecular modeling for methylene blue removal from water by a lignin-chitosan blend. *International journal of biological macromolecules*, 120, 2065-2075.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.027>
- Saini, J., Garg, V. K., & Gupta, R. K. (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.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.180>
- Shao, D. X., Hu, A., Wang, J., & Yu, C. W. (2008). Monodispersed magnetite/silica composite microspheres: preparation and application for plasmid DNA purification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1), 61-65.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.023>
- Shi, Y., Mingshuai, Z., Linxuan, L., Yunkai, L., Na, Z., Shisuo, F., & Jun, T. (2018). Preparation of tea waste-nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite and its removal mechanism of methylene blue from aqueous solution. *Environ Chem*, 37, 96-107.
- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation

- technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>
- Vidovix, T. B., Quesada, H. B., Januário, E. F., Diogo, R. B., & Vieira, A. M. S. (2019). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum leaf extract applied to the removal of methylene blue. *Materials Letters*, 257, 126685.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126685>
- Wang, S., Tang, J., Zhao, H., Wan, J., & Chen, K. (2014). Synthesis of magnetite–silica core–shell nanoparticles via direct silicon oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 43-46.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.062>
- Wang, Z., Gao, M., Li, X., Ning, J., Zhou, Z., & Li, G. (2020). Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins. *Materials Science and Engineering C*, 108, 110196.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110196>
- Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., & Zhu, Z. (2010). Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101(9), 3040-3046.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.042>
- Yuan, C., Lou, Z., Wang, W., Yang, L., & Li, Y. (2019). Synthesis of Fe<sub>3</sub>C@C from Pyrolysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Lignin clusters and its application for quick and sensitive detection of PrPSc through a sandwich SPR detection assay. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(3), 741.  
<https://doi.org/10.3390/ijms20030741>
- Zhang, C., Dai, Y., Wu, Y., Lu, G., Cao, Z., Cheng, J., Wang, K., Yang, H., Xia, Y., Wen, X., Ma, W., Liu, C., & Wang, Z. (2020). Facile preparation of polyacrylamide/chitosan/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite hydrogels for effective removal of methylene blue from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 234, 115882.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115882>
- Zhang, Q., Li, M., Chenyan, G., Jia, Z., Wan, G., Wang, S., & Min, D. (2019). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded on Lignin nanoparticles applied as a peroxidase mimic for the sensitively colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Nanomaterials*, 9(2), 210.  
<https://doi.org/10.3390/nano9020210>