



Vật liệu hấp phụ từ bùn thải mạ điện – than trấu ứng dụng xử lý xanh methylene và ciprofloxacin trong nước

A novel adsorbent based electroplating sludge – rice husk char for removal of methylene blue and ciprofloxacin in aqueous solution

Đào Văn Hiền¹, Trần Thị Hương¹, Nguyễn Thị Mai^{1,2}, Nguyễn Thị Ánh Tuyết³, Đặng Văn Thành^{1,3}, Phạm Văn Hào⁴, Trần Thị Minh Hằng¹, Nguyễn Mạnh Khải^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên

³Trường Đại học Y Dược, Đại học Thái Nguyên

⁴Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông, Đại học Thái Nguyên

*Email: nguyenmanhkhai@hus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 28/02/2023

Accepted: 15/4/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

Electroplating sludge, rice husk char, methylene blue, ciprofloxacin

ABSTRACT

The adsorbent based electroplating sludge and rice husk char (CR) was prepared by ultrasonication method for adsorption of methylene blue (MB) and Ciprofloxacin (CIP) in water. The characteristics of adsorbent such as surface morphology, specific surface area, functional groups, element components was confirmed by SEM, BET, FT-IR, XRD and EDX. The results showed the adsorbent is porous structure with BET surface area of 175.22 m²/g, most of pore width belonged meso section. Removal effectiveness of MB and CIP were 99.89% and 74.96%, respectively after 90 min of adsorption. The experiment was implemented with the mockup model containing of methylene blue and ciprofloxacin in NH₃.

Giới thiệu chung

Gần đây, vấn đề kháng kháng sinh thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Các nghiên cứu cho thấy dư lượng kháng sinh ciprofloxacin trong nước thải bệnh viện trước xử lý vào khoảng 7,9 ppm đến 87 ppm [1]. Nguồn gốc phát sinh có thể đến từ việc điều trị bệnh nhân sử dụng kháng sinh kết hợp với các dược chất khác. Đặc biệt là các bệnh liên quan đến viêm đường tiết niệu sử dụng xanh methylene [2] và kháng sinh ciprofloxacin [3] [4] [5] [6]. Tuy nhiên, do cơ thể người bệnh không hấp thụ hết nên một phần được thải ra ngoài môi trường gây

ra các tác động đến môi trường và ảnh hưởng đến đa dạng sinh học nhưng các công nghệ xử lý nước thải y tế còn hạn chế trong việc loại bỏ các loại chất ô nhiễm hàm lượng nhỏ loại này. Do đó, việc loại bỏ MB và CIP trong nước thải bệnh viện đang là một vấn đề cấp bách.

Bùn thải xi mạ là chất thải của ngành công nghiệp mạ điện nên có chứa nhiều các kim loại nặng như nhôm, đồng, kẽm, niken, cadmium, chì, asen, thủy ngân, crom...với hàm lượng cao và các muối vô cơ độc khác như natri xyanua, đồng xyanua...Những thành phần này nếu thải ra môi trường mà chưa qua xử lý sẽ có thể gây hại và tiêu diệt các loại sinh vật phù du trong

môi trường thủy sinh, ảnh hưởng tới sự phát triển sinh sôi của thảm thực vật, từ đó gián tiếp ảnh hưởng tới nguồn cung cấp thức ăn cho sinh vật và gây ra một số bệnh đường ruột cho con người thậm chí là một số dịch bệnh nguy hiểm như ung thư. Việc xử lý, loại bỏ các loại chất ô nhiễm này khỏi nước thải được sử dụng các vật liệu hấp phụ, vật liệu lọc, tác nhân ôxi hóa, vật liệu xúc tác... [7]. Phương pháp xử lý bùn thải xi mạ phổ biến nhất là chôn lấp hoặc trung hòa, vật liệu xây dựng, thu hồi kim loại, hoặc tận dụng làm bột màu gốm [8] [9]. Tuy nhiên, các phương pháp này thường gây lãng phí nguồn kim loại, tạo ra dòng thải thứ phát, yêu cầu về mặt bằng lớn và tiêu tốn nhiều năng lượng [10]. Do đó, tìm hướng tận dụng bùn thải xi mạ một cách hiệu quả, thân thiện với môi trường đang là một đòi hỏi cấp bách hiện nay.

Với mục tiêu dùng chất thải xử lý chất thải, trong nghiên cứu này, bùn thải xi mạ và vỏ trấu được tái sử dụng thành vật liệu hấp phụ sử dụng tác nhân xanh là sóng siêu âm ứng dụng loại bỏ MB và CIP trong nước.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Bùn thải chưa qua xử lý được thu thập từ nhà máy Công ty cổ phần cột thép mạ kẽm Thái Nguyên. Vỏ trấu được thu thập tại các cửa hàng xay xát trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên. Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm này là các hóa chất tinh khiết: xanh methylene ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), ciprofloxacin ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$) được mua từ công ty Merck, Đức. Nước cất hai lần được cất bằng máy cất nước Aquatron-A4000D tại phòng thí nghiệm.

Chế tạo than trấu

Vỏ trấu (RH) thu về được rửa sạch, phơi khô, nung ở $800^{\circ}C$ trong môi trường yếm khí, thời gian 2h sau đó được để nguội đến nhiệt độ phòng và cất giữ trong tủ hút ẩm đến khi dùng.

Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bùn thải xi mạ và than trấu (hình 1)

Thêm 1000 mL nước vào cốc thủy tinh có chứa 50 gam bùn thải xi mạ (B0) và 25 gam than trấu (RH) (với tỉ lệ bùn: than trấu 2:1 theo khối lượng) thu được hỗn hợp bùn thải xi mạ/than trấu. Hỗn hợp này được đặt vào bể rung siêu âm, thời gian 1 giờ, sau đó hỗn hợp được lọc và rửa sạch bằng nước cất thu được vật liệu ướt. Vật liệu ướt sau đó được sấy khô trong 48 giờ tại $150^{\circ}C$ trước khi được nghiền nhỏ và được kí hiệu là CR2.1.

Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Chuẩn bị các dung dịch NaCl 0,1 M có pH ban đầu (pH_i) đã được điều chỉnh tăng dần từ 2,05 đến 12,15. Lấy 12 bình nón có dung tích 100 mL cho vào mỗi bình mỗi loại 10 mg vật liệu. Sau đó cho lần lượt vào các bình nón 100 mL dung dịch có pH tăng dần đã chuẩn bị sẵn ở trên. Lắc liên tục trong vòng 48 h, tốc độ 200 vòng/phút, sau đó đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) của các dung dịch trên. Sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta pH = pH_i - pH_f$, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i , điểm giao nhau của đường cong với tọa độ mà tại đó giá trị $\Delta pH = 0$ cho ta điểm đẳng điện cần xác định (trong nghiên cứu này $pH_{pzc} = 6,99$).

Khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylene và ciprofloxacin của vật liệu

Khả năng hấp phụ MB và CIP của vật liệu CR2.1 được khảo sát thông qua hấp phụ tĩnh theo mẻ. Thí nghiệm được tiến hành như sau: Cân 0,05 g vật liệu CR2.1 cho vào bình tam giác có kí hiệu để phân biệt sau đó thêm 50mL dung dịch MB 20 ppm (hoặc CIP 20 ppm) có pH lần lượt là 4, 5, 6, 7, 8 và 9. Các bình này được cho vào lắc ở tốc độ 180 vòng/phút bằng máy lắc HY-5A. Để khảo sát ảnh hưởng nồng độ và thời gian, 50 mL dung dịch MB (hoặc CIP) có nồng độ 2,5; 5,0; 10,0 và 20,0 ppm tại pH tối ưu (thu được dựa vào thí nghiệm trước đó) được cho vào các bình tam giác và được lắc ở tốc độ 180 vòng/phút. Sau 15, 30, 45, 60, 75 và 90 phút, dùng pipet hút 8 mL dung dịch và cho vào máy li tâm trong 10 phút, tốc độ 6000 v/phút để loại bỏ vật liệu hấp phụ và thu lấy dung dịch. Nồng độ MB (hoặc CIP) còn lại trong dung dịch được xác định sử dụng phương pháp đường chuẩn thông qua đo độ hấp thụ quang (Abs) tại $\lambda = 270$ nm và 664 nm trên máy UV-Vis Hitachi UH5300.

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1); \quad Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Trong đó: H: Hiệu suất hấp phụ (%), Q_e : Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), C_0 : Nồng độ CIP hoặc MB ban đầu (ppm), C_e : Nồng độ CIP hoặc MB tại thời điểm cân bằng (ppm), V: thể tích dung dịch CIP hoặc MB (mL), m: Khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

Các phương pháp xác định đặc trưng tính chất vật liệu

Vật liệu hấp phụ CR2.1 được nghiên cứu hình thái bề mặt, diện tích bề mặt riêng và thành phần các nhóm chức bằng các phương pháp hiển vi điện tử quét SEM trên máy JEOL JSM-6700F, phương pháp đẳng nhiệt - hấp phụ N_2 tại 77K trên máy Tri Star 3000 instrument và phương pháp phổ hồng ngoại FT-IR (Nicolet iS50 FTIR Spectrometer). Hàm lượng các tính chất nguy hại của vật liệu hấp phụ chế tạo theo các tỷ lệ khác nhau

được xử lý theo hướng dẫn trong QCVN 07:2009/BTNMT và xác định trên máy NexION 300Q ICP-MS of PerkinElmer sử dụng phương pháp US EPA method 6020B. Các kết quả thu được cho thấy, các vật liệu đều có hàm lượng dưới ngưỡng chất thải nguy hại theo tiêu chuẩn 07:2009/BTNMT. Để tối ưu giữa điều kiện chế tạo, khối lượng bùn và vỏ trấu tái chế liên hệ hiệu quả xử lý, các thử nghiệm sơ bộ được tiến hành trước và vật liệu CR2.1 được lựa chọn trong nghiên cứu này.



Hình 1: Sơ đồ chế tạo vật liệu hấp phụ (CR) từ bùn thải xi mạ và than trấu

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất của vật liệu

Hình thái bề mặt, đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhà hấp phụ N_2 , phân bố đường kính lỗ xốp và thành phần nhóm chức của vật liệu CR2.1 được đưa ra trong hình 2. Có thể thấy, vật liệu gồm các mảnh than trấu xen kẽ với các hạt bùn màu trắng tạo thành các lỗ xốp (như chỉ ra trong hình 2a). Trong khi đó, hình 2b cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhà hấp phụ N_2 của vật liệu CR2.1 thuộc loại II (theo phân loại của IUPAC), tương ứng với các lỗ xốp có kích thước meso (đường kính lỗ từ 2 đến 50 nm). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với đường phân bố kích thước lỗ xốp trong hình 2c. Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu là 175,99 m^2/g . Điều này rất thuận lợi cho quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm nhờ sự khuếch tán chất ô nhiễm vào các lỗ xốp.

Phân tích phổ FT-IR của vật liệu (hình 2d) cũng chỉ ra rằng, pic 3441,27 cm^{-1} đến 3336,13 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn (stretching) của nhóm -OH trong khi đó pic 1622,99 cm^{-1} tương ứng với dao động uốn

(bending) của nhóm -OH trong phân tử H_2O được hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Thêm vào đó, dao động đối xứng vào bất đối xứng của nhóm C-O xuất hiện tương ứng tại pic 1118,32 cm^{-1} và 1395,39 cm^{-1} . Các liên kết của Cu-O và Ni-O xuất hiện tại 674,26 cm^{-1} và 602,52 cm^{-1} [11] Các pic tại vị trí 846,20 cm^{-1} và 463,99 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Si-O và Si-O trong các tứ diện SiO_4 [12] của than trấu.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2e) cho thấy, than trấu (RHC) xuất hiện một pic rộng tại $2\theta=22,74^\circ$ tương ứng với C hoặc SiO_2 vô định hình và hai pic nhỏ tại $43,64^\circ$ và $63,96^\circ$ đặc trưng cho C tinh thể và SiO_2 tinh thể [13]. Bên cạnh đó, các pic điển hình của bùn thải xi mạ (B0) được tìm thấy tại $23,32^\circ$; $29,12^\circ$ [14]; $35,49^\circ$; $39,55^\circ$ và $50,21^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (100), (102), (111), (022) và (202) của CuO và một pic tại $43,14^\circ$ (tương ứng với mặt tinh thể 200) là của NiO [15]. Vật liệu tổ hợp CR2.1 xuất hiện các pic đặc trưng tương ứng với bùn thải xi mạ và than trấu, tuy nhiên có sự dịch chuyển nhẹ của các pic tại một số vị trí. Kết quả XRD cũng cho thấy, CR2.1 có cấu trúc tinh thể nên diện tích bề mặt riêng BET cao, do đó rất thuận lợi cho hấp phụ chất ô nhiễm.

Phổ EDX (hình 2f) cũng chỉ ra rằng, C, O, Cu và Ni là những thành phần chính có trong vật liệu CR2.1 với % khối lượng tương ứng là 4,28%, 56,8%; 6,45% và 15,94%. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ phổ FT-IR.

Khảo sát khả năng hấp phụ CIP và MB của vật liệu CR2.1

Ảnh hưởng của vật liệu

Ảnh hưởng của vật liệu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB và CIP được minh họa trong hình 3. Có thể thấy, bùn thải xi mạ thể hiện khả năng hấp phụ thấp đối với cả MB và CIP (19,02% và 7,89%), trong khi đó than trấu cho thấy khả năng hấp phụ tốt với cả hai (40,6% và 36,29%). Sự kết hợp của bùn thải xi mạ và than trấu giúp nâng cao khả năng hấp phụ MB của bùn thải xi mạ lên 1,73 lần và CIP lên 6 lần. Điều đó mở ra một giải pháp để tận dụng bùn thải xi mạ để chế tạo vật liệu hấp phụ.

Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP và MB trong dung dịch được minh họa trong hình 4. Kết quả cho thấy, khi pH của dung dịch tăng từ 4 lên 9, hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP và MB tăng dần và đạt giá trị cao nhất (56,10% và 10,81 mg/g cho CIP và 34,06% và 7,00 mg/g cho MB) tại pH =9 và sau 90 phút hấp phụ. Tuy nhiên, do nghiên cứu hướng tới công nghệ xanh, thân thiện với môi trường nên pH =8 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp. Bên cạnh đó, hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP của CR2.1 cao hơn (tăng khoảng 39,29%) đáng kể so với hấp phụ MB.

Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian

Hình 5 chỉ ra ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian đến khả năng loại bỏ CIP và MB ra khỏi dung dịch. Có thể thấy, hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP và MB bằng CR2.1 ở các nồng độ khác nhau tăng đáng kể khi thời gian hấp phụ tăng. Bên cạnh đó, hiệu suất giảm dần khi nồng độ đầu của CIP (từ 74,96% tại $C_0=2,5\text{ppm}$ giảm xuống 47,12% tại $C_0=20\text{ppm}$) và MB (từ 99,96% với $C_0=2,5\text{ppm}$ giảm xuống 33,20% với $C_0=20\text{ppm}$) tăng dần. Ngược lại, dung lượng hấp phụ tăng khi nồng độ đầu tăng lên.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu CR2.1 đến khả năng xử lý CIP và MB được trình bày trong hình 6. Có thể thấy khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ CIP và MB cũng tăng lên và đạt kết quả cao nhất (49,48% cho CIP và 38,43% cho MB) khi khối lượng CR2.1 là 0,05g. Điều này có thể giải thích do tăng khối lượng chất hấp phụ thì tổng diện tích bề mặt hấp phụ lớn hơn nên có thể hấp phụ được nhiều chất ô nhiễm hơn [16]. Ngược lại, dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm khi khối lượng vật liệu tăng (đạt 12,17 mg/g đối với CIP và 9,03 mg/g đối với MB).

Khảo sát mẫu thực

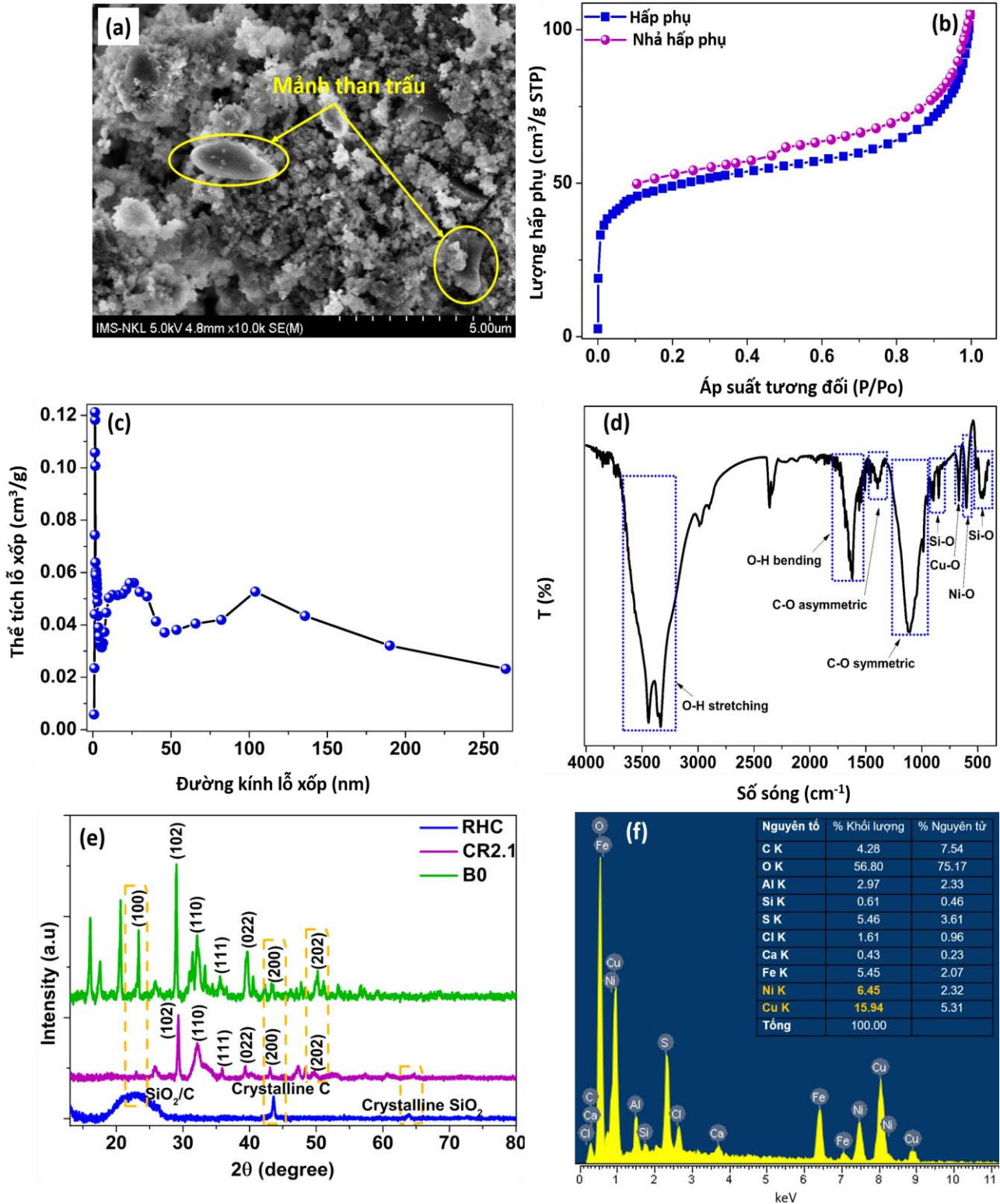
Để đánh giá hiệu quả thực tế của vật liệu thu được CR, nước thải giả lập thu được từ dung dịch chứa thuốc viên CIP và MB trong điều trị được sử dụng. Cụ thể, thuốc viên được nghiền nhỏ và pha thành dung dịch có nồng độ đầu của CIP là 40 ppm (trong khi theo số liệu trong một nghiên cứu được thực hiện năm 2016, nồng độ CIP trong nước thải bệnh viện trước xử lý vào khoảng 7,9 ppm đến 87 ppm [1] và nồng độ đầu của MB là 2,5ppm.

Thí nghiệm được thực hiện trong môi trường NH_3 . Kết quả thực nghiệm được đưa ra trong hình 7c và 7d. Từ kết quả này có thể chỉ ra rằng, đối với MB, hiệu suất và dung lượng hấp phụ của mẫu pha cao hơn (99,30% và 2,42 mg/g) so với mẫu giả lập (63,51% và 1,59 mg/g). Xu hướng tương tự cũng được quan sát thấy đối với CIP (với 26,03% và 8,67 mg/g cho mẫu pha và 22,28% và 5,33 mg/g cho mẫu giả lập). Điều này có thể giải thích như sau: (i) mẫu giả lập pha trong dung dịch có chứa NH_3 nên pH của dung dịch giả lập (pH=9,3) lớn hơn pH điểm đẳng điện của vật liệu CR2.1 ($\text{pH}_{\text{pzc}}=6,99$) do đó bề mặt vật liệu tích điện âm; (ii) tại pH=9,3, CIP có dạng anionic tích điện âm hơn, bên cạnh đó MB cũng phân ly thành dạng ion âm trong môi trường nước (hình 7b); (iii) do cả bề mặt vật liệu và chất bị hấp phụ tích điện âm hơn nên dẫn đến hiệu ứng đẩy với CIP và MB do đó làm giảm hiệu suất hấp phụ. Tuy nhiên, rất cần thêm các nghiên cứu để tối ưu quá trình xử lý và sẽ được chúng tôi tiếp tục trong thời gian tới.

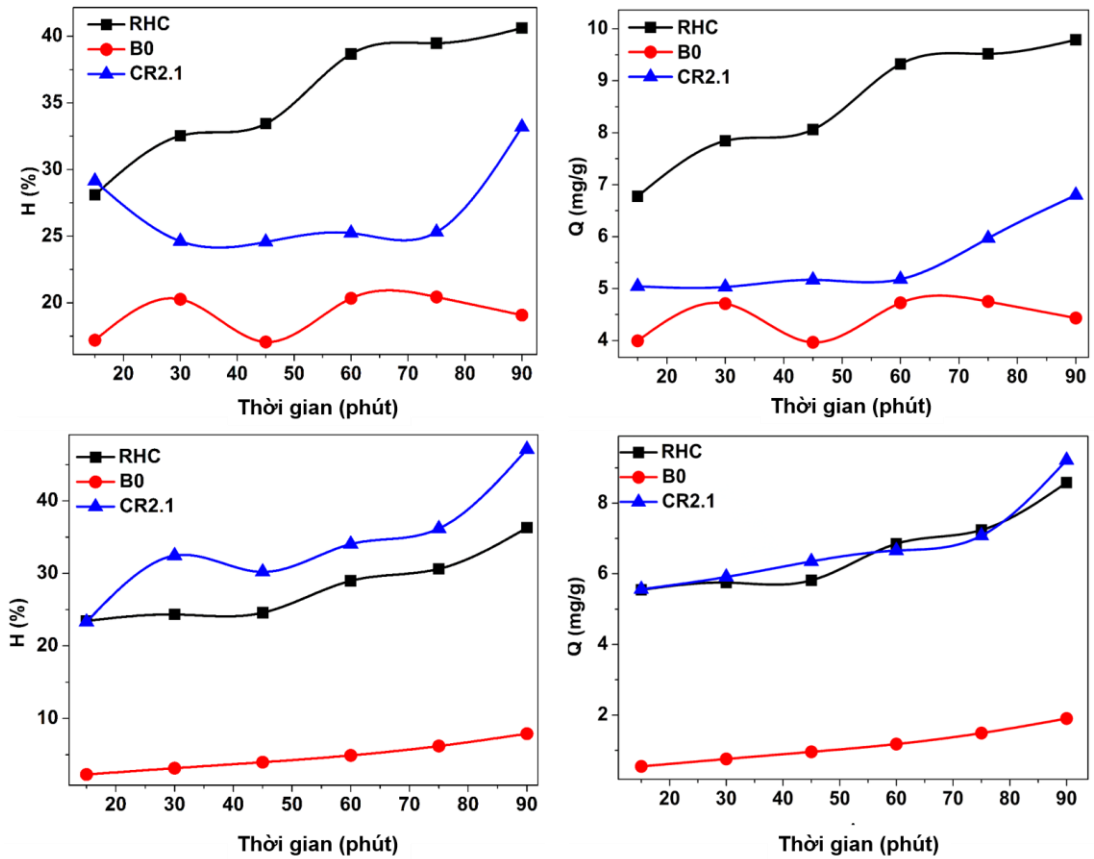
Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu

Kết quả đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu được đưa ra trong hình 8. Sau 3 vòng hấp phụ, hiệu

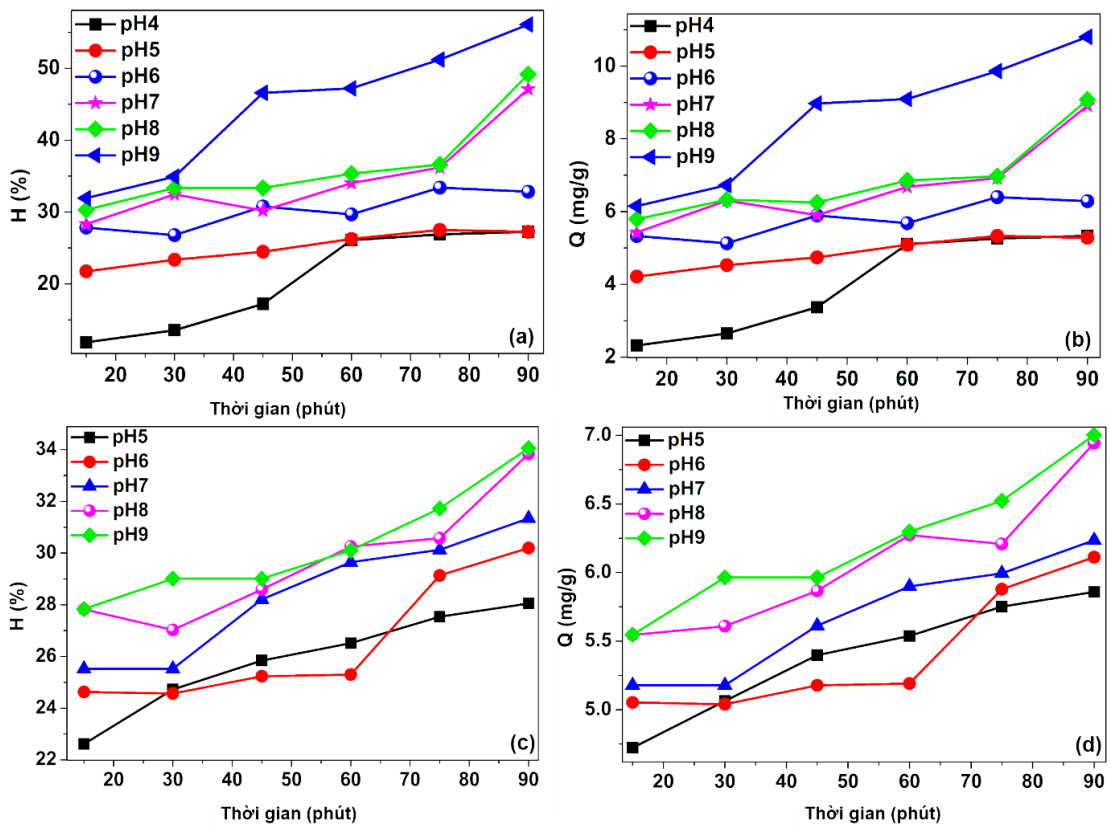
suất và dung lượng hấp phụ MB và CIP của vật liệu CR2.1 giảm không đáng kể, chứng tỏ vật liệu bền trong môi trường và có khả năng tái sử dụng cao.



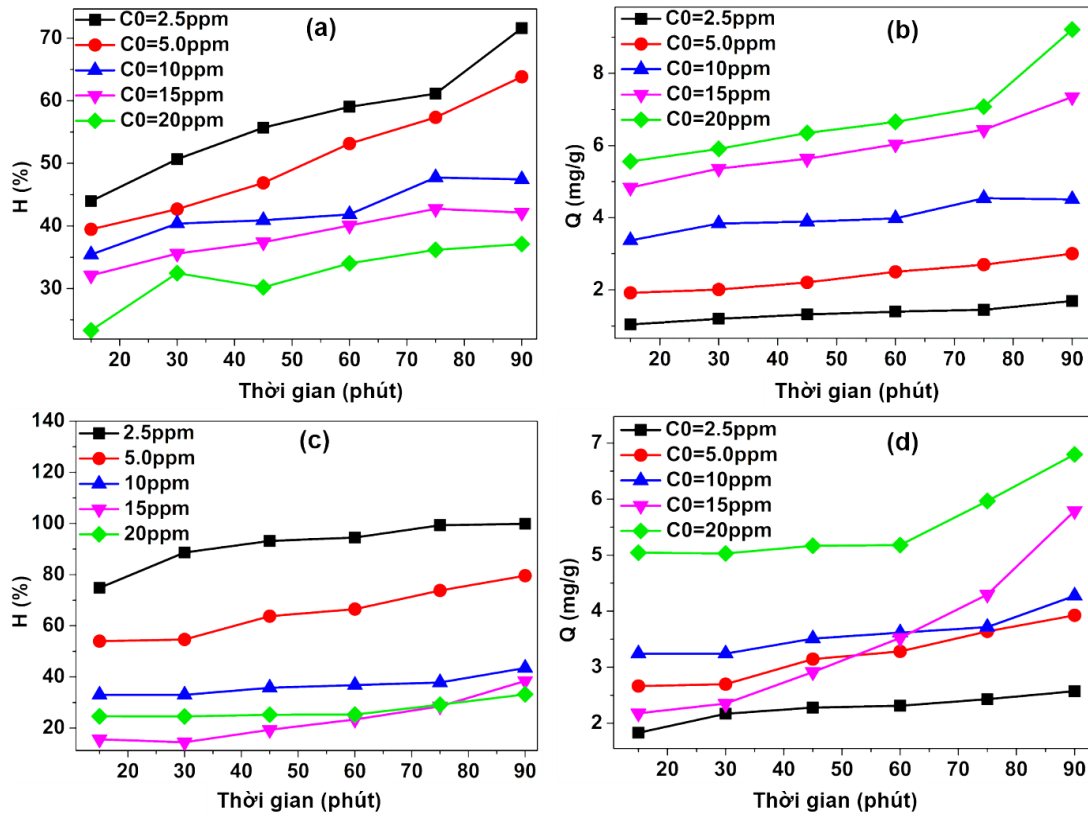
Hình 2: Ảnh SEM (a), đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N₂ (b), kích thước lỗ xốp (c), phổ FT-IR (d), XRD (e) và EDX (f) của vật liệu CR2.1



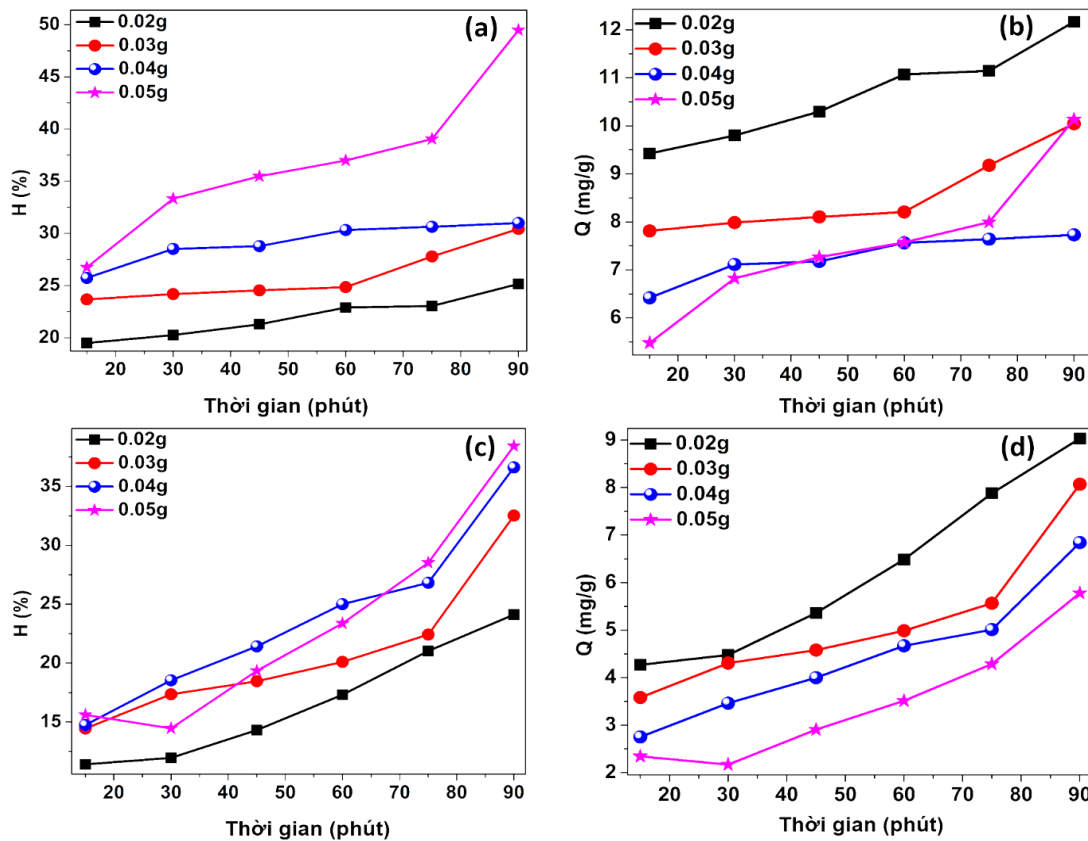
Hình 3: Ảnh hưởng của vật liệu than trấu (RHC), bùn thải xi mạ (B0) và vật liệu hấp phụ CR2.1 đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB (a,c) và CIP (b,d) ($C_0=20\text{ppm}$, $V=0,05\text{ L}$)



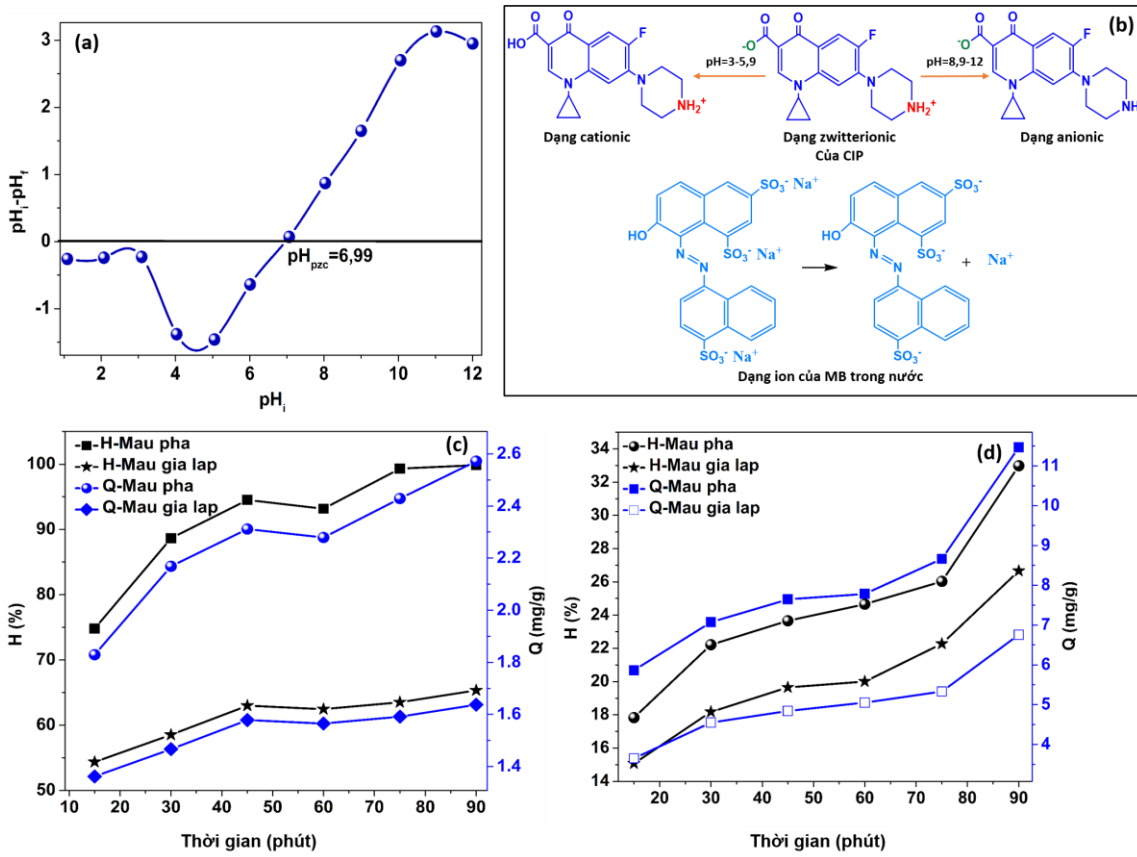
Hình 4: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) ($C_0=20\text{ppm}$, $V=0,05\text{ L}$)



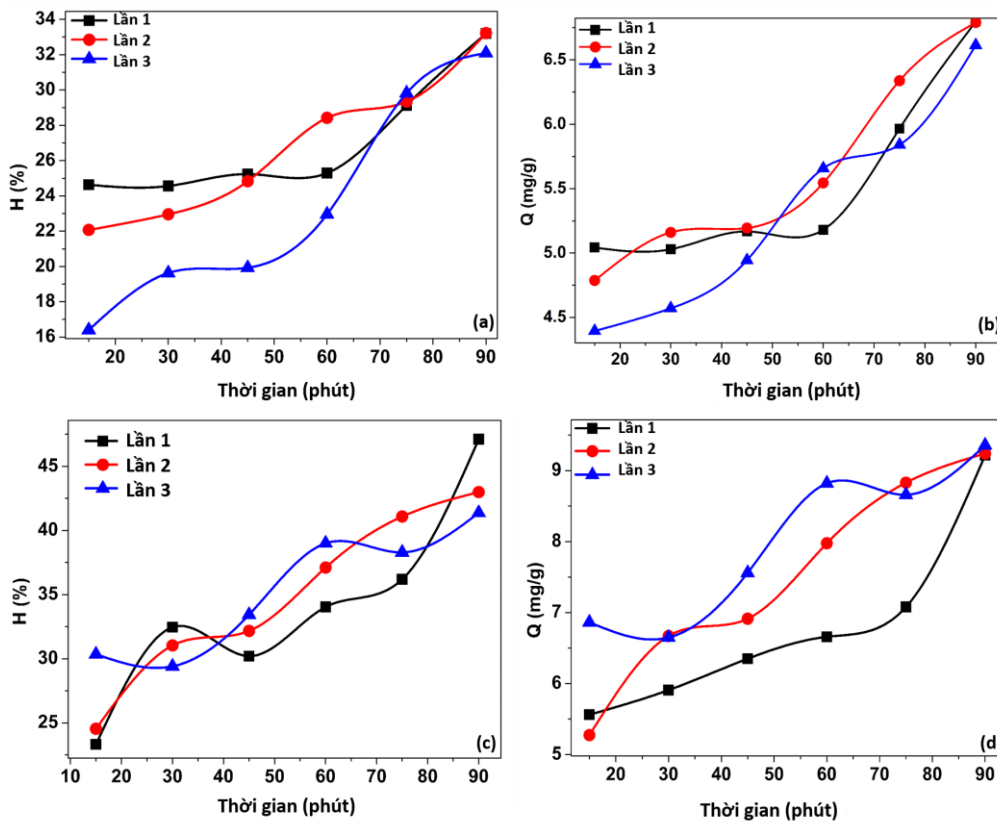
Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian hấp phụ đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) (pH =8, V=0,05 L)



Hình 6: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu CR2.1 đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) ($C_0=20$ ppm, pH=8)



Hình 7: Điểm đẳng điện của vật liệu CR2.1 (a), các dạng ion của CIP (b), hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB (a) và CIP (b) của mẫu pha và mẫu giả lập bằng CR2.1



Hình 8: Khả năng tái sử dụng của CR2.1 sau 3 lần hấp phụ MB (a,b) và CIP (c,d) ($C_0=20ppm$, $V=0,05L$)

Kết luận

Bùn thải sau quá trình mạ điện và phế phẩm sau xay xát vỏ trấu đã được tận dụng để chế tạo được vật liệu hấp phụ dạng tổ hợp có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lớn (175,22 m²/g). Vật liệu có chứa các nhóm Cu-O, Ni-O của bùn thải mạ điện và Si-O của than trấu, các yếu tố đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ MB và CIP. Khả năng xử lý MB và CIP đạt cao nhất (99,89% và 74,96%) tại pH=8, nồng độ đầu 2,5 ppm, thời gian 90 phút và khối lượng vật liệu CR2.1 là 0,05 g. Hơn nữa, vật liệu cũng chứng tỏ khả năng tái sử dụng tốt. Vật liệu cũng đã chứng minh khả năng hấp phụ CIP và MB trong mẫu giả lập, mẫu được thiết kế tương tự với mẫu thải từ khu vực có viêm nhiễm đường tiết niệu. Kết quả này mở ra ứng dụng ở quy mô lớn trong việc tái sử dụng bùn thải xi mạ và vỏ trấu trong xử lý chất ô nhiễm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.22.22.

Tài liệu tham khảo

- L.T.Q. Lien, N.Q. Hoa, N.T.K. Chuc, N.T.M. Thoa, H.D. Phuc, V. Diwan, N.T. Dat, A.J. Tamhankar, C. S. Lundborg, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13(6) (2016) 588. <https://doi.org/10.3390/ijerph13060588>.
- C. R. B. Gama, M. A. G. Pombo, C.P. Nunes, G. F. Gama, S. GE Meztis, M. S. Neto, O. R. Guimarães, M. Geller, L. Oliveira, A. de S. da Fonseca, A. Sitnoveter, G. Goldwasser, K. S. Cunha, L. G. D. Junior, *Research and Reports in Urology* 12 (2020) 639-649. <https://doi.org/10.2147/RRU.S279060>.
- Erbelding, E.J. and T.C. Quinn, *Dermatologic clinics* 16(4) (1998) 735-738. [https://doi.org/10.1016/S0733-8635\(05\)70039-5](https://doi.org/10.1016/S0733-8635(05)70039-5).
- T.T.K. Phuong. and D.T.V. Ha. *Tạp chí Y học Việt Nam* 518(2) (2022).
- N.T. Nhung, L.T. Binh. *Tạp chí Y học Việt Nam* 508(2) (2021).
- G. Bonkat, R. Bartoletti, F. Bruyère, T. Cai, S.E. Geerlings, B. Köves, S. Schubert, F. Wagenlehner, Arnhem: European Association of Urology, 2018.
- P.T. Thuy, N.L. Chi, N.T. Linh, N.T. Hanh, N.M. Khai, Kỷ yếu Hội nghị: Nghiên cứu cơ bản trong "Khoa học Trái đất và Môi trường 2019 700-703. <https://10.15625/vap.2019.000238>.
- T.Yem, N.T.Ha., T.V. Quy, N. M. Khai. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* 24 (2008) 228-235.
- T. V. Quy, T.Yem, N. T.Hà, N. M. Khai. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* 24 (2008) 145-150.
- N.M. Khai, N.V. Anh, H.T. Hai, N.H. Hao, *Environmental Science and Pollution Research* 29(28) (2022) 41873-41874. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20200-6>.
- R. M. Obodo, S. M. Mbam, D. C. Iwueke, M. Ramzan, R. Ijeh, I. Ahmad, M. Maaza, F. I. Ezema. *Energy Storage* 4(5) (2022) 347. <https://doi.org/10.1002/est2.347>.
- C.Tokoro, S. Suzuki, D.e Haraguchi, and S. Izawa. *Materials* 7(2) (2014) 1084-1096. <https://doi.org/10.3390/ma7021084>.
- T.Q. Toan, T.K. Ngan, D.T. Huong, P.-A. Le, N.T. Thuy, N.N. Huy, D.V. Thanh, N.M. Khai, N.T. Mai, *ACS omega* 8 (11) (2023) 9904-9918. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07034>
- T.H. Tran, Q.M. Tran, T.V. Le, T.T. Pham, V.T. Le and M.K. Nguyen. *Heliyon* 7(5) (2021) e07092. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07092>
- H.X. Qiao, Z.Q. Wei, H. Yang, L. Zhu, X.Y. Yan. *Journal of Nanomater* 2009 (2009) 1-5.
- T. T. M. Huong, T.H. Con, T.T. Dung. *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences* 33(1) (2017) 26-35.