



Loại bỏ Cu(II) từ dung dịch nước sử dụng zeolite ETS-10 The removal of copper (II) from aqueous solution using ETS-10 zeolite

Phạm Văn Hiến^{1,3}, Dương Bích Ngọc^{2,4}, Nguyễn Thị Phương Tú²,
 Trần Ngọc Quyển^{1,3}, Nguyễn Ngọc Duy⁵, Đinh Văn Phúc^{2,*}

¹ Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

² Viện Khoa học Xã hội liên ngành, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

³ Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁴ Trung tâm Đào tạo Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

⁵ Trung tâm Hạt nhân Thành phố Hồ Chí Minh, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.

* Email: dvphuc@ntt.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 31/03/2024

Accepted: 17/05/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Zeolite; ETS-10; adsorption;
 copper (II) ion.

ABSTRACT

Copper ion pollution from various industries is a major concern due to its detrimental impact on water quality. This study investigated the potential of ETS-10 zeolite, synthesized hydrothermally at 230°C for 24 hours, as an adsorbent for Cu(II) removal from aqueous solutions. Characterization of the synthesized ETS-10 was performed using XRD, FT-IR, and SEM-EDX techniques. The effects of pH and contact time on Cu(II) adsorption efficiency were evaluated. The concentration of Cu (II) ions before and after adsorption was recorded by the atomic absorption spectrophotometry technique (AAS). The results revealed that pH plays a critical role, with optimal adsorption observed at pH 6 and a contact time of 540 min. The Langmuir isotherm model indicated a maximum adsorption capacity of 115.02 mg/g, suggesting that ETS-10 has promising potential as a "super adsorbent" material for copper ion removal in water treatment applications.

Giới thiệu chung

Ô nhiễm môi trường gây ra bởi các kim loại nặng, độc hại đang lan rộng khắp thế giới cùng với nền tiến bộ công nghiệp hiện nay. Mức độ độc tính của một số kim loại thường gặp tăng theo thứ tự: Co < Al < Cr < Pb < Ni < Zn < Cu < Cd < Hg [1]. Theo đó, ion đồng (Cu²⁺) được xếp hạng là một trong những kim loại độc nhất đối với các sinh vật sống và đại diện cho chất ô nhiễm nguy hiểm trong nước thải, có mặt trong nước thải của các ngành công nghiệp nặng như luyện kim, xi mạ, sơn [2]. Sử dụng nước nhiễm kim loại Cu²⁺ sẽ gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của con người [1]. Theo

cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) và tổ chức Y tế Thế giới, nồng độ Cu(II) được cho phép trong nước thải là dưới 1.3 mg/L [3].

Việc xử lý các kim loại nặng này đã thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trên thế giới [2]. Các ion Cu (II) thường được loại bỏ theo nhiều phương pháp khác nhau như: sinh học [4], keo tụ [5], trao đổi ion [6], hấp phụ [7], điện hoá/điện phân [8], lọc qua màng [9]. Keo tụ hoá học được xem là phương pháp phổ biến nhất hiện nay, tuy nhiên, bùn thải sinh ra có thể gây ô nhiễm thứ cấp, độc hại và tốn kém chi phí cho quá trình xử lý. Phương pháp điện phân cũng có thể xử lý hiệu quả nhưng giá thành trang bị điện cực lớn, chi phí

vận hành cao và khó thực hiện. Với những hạn chế này và nhu cầu xử lý hiệu quả nhưng chỉ tốn chi phí thấp, nhiều nhà khoa học đã áp dụng phương pháp hấp phụ để xử lý nước thải với chi phí thấp, dễ vận hành và khả năng tái sử dụng cao [10].

Engelhard Titanosilicate - 10 (ETS-10) là một loại vật liệu zeolite mới được phát hiện lần đầu tiên bởi nhà khoa học Kuznicki vào năm 1989 [11,12]. Theo đó, cấu trúc tinh thể ETS-10 bao gồm tứ diện SiO_4 kết hợp với bát diện TiO_6 bằng cách ghép chung các nguyên tử oxy để tạo thành các vòng có 12 cạnh, có kích thước lỗ rỗng khoảng 8 Å [13]. Do đó, công thức hoá học ứng với một ô mạng cơ sở của zeolite ETS-10 được đề xuất là $\text{M}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (với M là Na^+ , K^+) [14]. Cấu trúc độc đáo của ETS-10 đã tạo ra một vật liệu đầy hứa hẹn với khả năng xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm.

Thật vậy, trong khoảng hai thập kỷ nay, nhiều nghiên cứu đã ứng dụng zeolite ETS-10 trong các hoạt động xử lý kim loại nặng. Cụ thể, nghiên cứu của tác giả G. Zhao và cộng sự (2003) quan sát thấy rằng ETS-10 đạt được khả năng hấp phụ tối đa trong khoảng 5 giây khi tiếp xúc với dung dịch Pb^{2+} có nồng độ 10 mmol/L [15]. Nghiên cứu của tác giả Lu Lv và cộng sự (2005) đã chứng minh tính chọn lọc cao của ETS-10 với khả năng hấp phụ của nó lần lượt là $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ [16]. Lu Lv và cộng sự (2007) đề xuất rằng ETS-10 có thể loại bỏ khoảng 1,68 mmol/g ion Pb^{2+} với tốc độ nhanh chóng trong hệ thống hấp phụ dạng cột [17]. Hay nghiên cứu của nhóm tác giả A. Nalaparaju và cộng sự (2009) cũng đã mô tả quá trình trao đổi ion và đề xuất hiệu suất trao đổi tuân theo thứ tự $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ trên vật liệu Na-ETS-10 [18]. Tuy nhiên, đa phần các nghiên cứu hầu như tập trung sâu về hấp phụ kim loại Pb^{2+} trên vật liệu ETS-10 và tốc độ cũng như khả năng cạnh tranh hấp phụ của $\text{Pb}(\text{II})$ với các kim loại khác. Các nghiên cứu đánh giá đầy đủ về quá trình hấp phụ kim loại $\text{Cu}(\text{II})$ bằng vật liệu ETS-10 còn hạn chế. Chẳng hạn như nghiên cứu của tác giả D.Humelnicu và cộng sự (2023) đã đánh giá khả năng hấp phụ $\text{Cu}(\text{II})$ bằng ETS-10 [19]. Tuy nhiên, nghiên cứu này chỉ đánh giá mô hình đẳng nhiệt hấp phụ bằng phương trình tuyến tính, đây được xem là phương trình đã lạc hậu và không còn được sử dụng phổ biến hiện nay [20].

Như vậy, nghiên cứu này tiến hành tổng hợp vật liệu ETS-10 bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 230°C trong 24 giờ. Các phương pháp phân tích hiện đại cũng được thực hiện để xác định cấu trúc và hình thái của vật liệu ETS-10. Bên cạnh đó, khả năng hấp phụ ion $\text{Cu}(\text{II})$ của vật liệu ETS-10 được đánh giá thông qua ảnh hưởng của pH dung dịch, thời gian hấp phụ và mô hình đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ.

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.080>

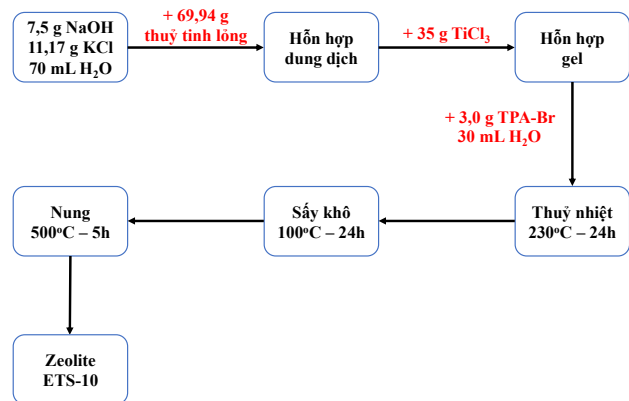
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hoá chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: NaOH (98%), KCl (99,5%), TiCl_3 , thủy tinh lỏng (29,02 wt.% Na_2O , 29,14 wt.% SiO_2), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%). Tetrapropylammonium bromide-TPABr (99%) được sử dụng làm chất tạo cấu trúc trong quá trình tổng hợp vật liệu. Các hoá chất đều đảm bảo độ tinh khiết trong phân tích.

Phương pháp tổng hợp vật liệu zeolite ETS-10

Quy trình tổng hợp zeolite ETS-10 bằng phương pháp thủy nhiệt được tham khảo trong nghiên cứu của tác giả X.Ni (2015) [21], tuy nhiên có một số thay đổi. Cụ thể, hoà tan 7,5 g NaOH dạng hạt và 11,17 g KCl với 70 mL dung dịch nước khử ion. Nhỏ từ từ 69,94 g thủy tinh lỏng vào hỗn hợp dung dịch ban đầu. Tiếp tục nhỏ từ từ 35 g TiCl_3 vào dung dịch thu được. Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch chất tạo cấu trúc (3,0g TPA-Br và 30 mL H_2O) vào hỗn hợp gel và khuấy trên bếp từ trong vòng 60 phút. Hỗn hợp gel sẽ được chuyển vào các bình phản ứng thủy nhiệt để thực hiện quá trình thủy nhiệt ở 230°C trong 24 giờ. Vật liệu sau thủy nhiệt sẽ được rửa sạch nhiều lần, sấy khô ở 100°C trong 24 giờ và nung hiệu khí trong điều kiện 500°C trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất tạo cấu trúc có trong vật liệu. Quy trình tổng hợp của vật liệu ETS-10 được mô tả trong hình 1.



Hình 1: Quy trình tổng hợp vật liệu zeolite ETS-10

Các phương pháp phân tích vật liệu

Nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy đo nhiễu xạ Shimadzu XRD-6000 với tấm chắn Ni (0,2 mm) bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5401$ Å) hoạt động ở công suất 40 kV, cường độ dòng điện 30 mA với tốc độ quét $0,02^\circ/\text{giây}$ và góc quét 2θ từ $5^\circ - 50^\circ$ được sử dụng để xác định cấu trúc và thành phần pha của vật liệu hấp phụ. Kích thước, hình thái tinh thể và thành phần các nguyên tố của các

mẫu được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với quang phổ tia X tán xạ năng lượng (EDX) trên thiết bị JOEL JSM-5600LV. Các dao động đặc trưng của liên kết trong và ngoài mạng tinh thể được phân tích bằng phổ hồng ngoại FT-IR, đo trên máy FT/IR-4X Jasco (Nhật Bản) sử dụng phương pháp ép viên KBr trong vùng bước sóng 4000 – 400 cm⁻¹.

Mô hình hấp phụ ion Cu²⁺

Zeolite ETS-10 được thêm vào dung dịch chứa ion Cu²⁺ với tỷ lệ rắn-lỏng là 0,5 g/L. Nồng độ ban đầu của Cu²⁺ được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng của pH và thời gian hấp phụ là 100 mg/L. Trong nghiên cứu này, pH dung dịch trong các thí nghiệm đã được thiết lập nhỏ hơn 6.3 để đảm bảo dung dịch chứa hoàn toàn các ion Cu²⁺ [16,22]. Hỗn hợp được lắc liên tục trong tủ lắc ổn nhiệt ở 34 °C, 250 vòng/phút trong 540 phút. Dung dịch sau hấp phụ được đo bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử - AAS (ZA3300 – Hitachi, Nhật Bản) để xác định nồng độ ion Cu²⁺ còn lại sau quá trình hấp phụ. Để nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ, các thí nghiệm được tuân theo quy trình tương tự nhưng nồng độ ban đầu thay đổi từ 50 đến 300 mg/L, pH 6 và lắc ổn nhiệt trong 540 phút. Lượng Cu²⁺ hấp phụ bởi zeolite ETS-10 được tính toán theo công thức (1):

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

Trong đó C₀, C_e là nồng độ Cu²⁺ tại thời điểm ban đầu và thời điểm khảo sát (mg/L), m là khối lượng của mẫu ETS-10 (g), V là thể tích dung dịch Cu²⁺ sử dụng (L).

Mô hình đẳng nhiệt

Mô hình Langmuir (phương trình (2)) và Freundlich (phương trình (3)) được sử dụng để mô phỏng quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của các ion Cu²⁺ bởi zeolite ETS-10. Mô hình Langmuir giả định rằng sự hấp phụ xảy ra trên một bề mặt đơn lớn, trong đó mỗi phân tử hấp phụ có entanpi và năng lượng kích hoạt không đổi, nhưng không có sự tương tác giữa các phân tử hấp phụ [23]. Trong khi đó, mô hình Freundlich lại giả định rằng sự hấp phụ xảy ra trên một bề mặt không đồng đều và các chất bị hấp phụ có sự tương tác với nhau. Quá trình hấp phụ không giới hạn ở sự hấp phụ đơn lớp, và có thể có sự hấp phụ đa lớp [24].

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2) \quad Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

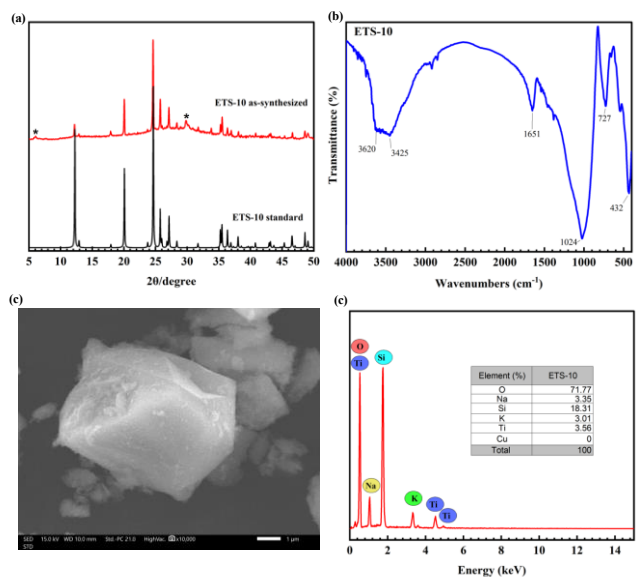
Trong đó Q_m và Q_e là khả năng hấp phụ lý thuyết tối đa và tại một nồng độ cố định của chất hấp phụ

(mg/g); n là mức độ lệch tuyến tính của sự hấp phụ trong phương trình Freundlich; K_L và K_F lần lượt là các hằng số của phương trình Langmuir và Freundlich.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng của vật liệu zeolite ETS-10

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ETS-10 được trình bày trong Hình 2a. Kết quả cho thấy, vật liệu tổng hợp có các đỉnh tại 2θ = 12.3 °, 20.1 °, 24.7 °, 25.8 °, 27.2 ° đặc trưng cho các pha của vật liệu ETS-10, điều này trùng khớp với phổ chuẩn ETS-10 và các nghiên cứu đã công bố trước đây [25,26]. Hình 2b thể hiện kết quả phổ FT-IR của zeolite ETS-10 trong khoảng bước sóng từ 4000 đến 400 cm⁻¹. Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng cho nhóm –OH của Si và Ti xuất hiện trong khoảng bước sóng từ 3620 đến 3425 cm⁻¹. Ngoài ra, phát hiện các dao động đặc trưng cho biến dạng của liên kết O–H tồn tại ở bước sóng 1651 cm⁻¹ [27]. Ở bước sóng 1024, 727 và 432 cm⁻¹ lần lượt biểu diễn cho các dao động của các liên kết Si–O, Ti–O và Si–O, Ti–O kéo dài. Tất cả các dao động này phù hợp với các công trình trước đây nghiên cứu về vật liệu ETS-10 [28,29]. Hình 2c, d thể hiện hình thái và thành phần các nguyên tố có trong vật liệu ETS-10 thông qua ảnh SEM và phổ EDS. Có thể nhận thấy rằng, các tinh thể của vật liệu zeolite ETS-10 có hình thái rõ ràng, hình khối sắc nhọn với kích thước hạt khoảng 6 μm, giống với kết quả của các nghiên cứu trước đây sử dụng TiCl₃ làm nguồn Ti để tổng hợp ETS-10 [26,30]. Ngoài ra, vật liệu có diện tích bề mặt là 107,68 m²/g, thể tích lỗ xốp 0,149 cm³/g và đường kính lỗ xốp 5,54 nm.



Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (a), phổ FTIR (b), ảnh SEM (c) và phổ EDS (d) của vật liệu zeolite ETS-10

Ảnh hưởng của pH và thời gian tương tác đến quá trình hấp phụ Cu^{2+}

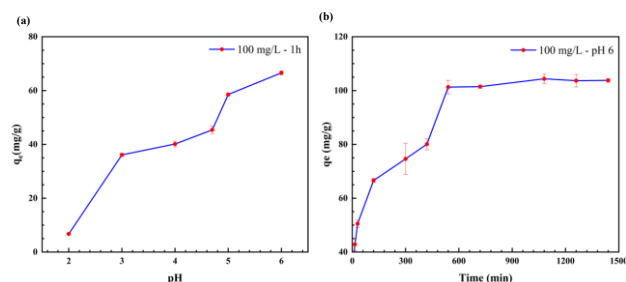
Ảnh hưởng của pH

pH ảnh hưởng đáng kể đến các dạng tồn tại của ion kim loại Cu cũng như sự tương tác giữa chúng và vật liệu hấp phụ [29]. Dung dịch kim loại trong nghiên cứu này được chuẩn bị từ muối $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, vì vậy, với mục tiêu hấp phụ ion Cu^{2+} , pH được khuyến nghị để khảo sát cho quá trình hấp phụ là nhỏ hơn 6.3 [31]. Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình hấp phụ Cu^{2+} , pH dung dịch được điều chỉnh trong khoảng từ 2 đến 6 bằng dung dịch NaOH 1M và HNO_3 1M. Sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ được trình bày trong Hình 3a. Có thể thấy rằng, tại pH 2, khả năng hấp phụ rất thấp, khoảng 3% với nồng độ đầu 100 mg/L. Điều này giải thích là do ở pH thấp xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion Cu^{2+} và ion H^+ với các tâm hấp phụ. Khi pH dung dịch tăng lên, nồng độ ion H^+ giảm xuống, khả năng hấp phụ các ion Cu^{2+} tăng lên đáng kể và đạt tốt nhất tại pH = 6 với dung lượng hấp phụ q_e đạt trên 70 mg/g”.

Ảnh hưởng của thời gian

Xác định thời gian tiếp xúc tối ưu để đạt hiệu quả loại bỏ tốt nhất là một trong những vấn đề then chốt trong quá trình hấp phụ. Trong nghiên cứu này, khả năng hấp phụ Cu^{2+} bằng zeolite ETS-10 được nghiên cứu với các khoảng thời gian khác nhau (từ 5 phút đến 1440 phút) và kết quả được trình bày trong Hình 3b. Như mô tả trong Hình 3b, dung lượng hấp phụ tăng lên theo thời gian tiếp xúc và được chia thành 03 giai đoạn chính. Cụ thể, ở giai đoạn đầu (từ 5 đến 120 phút), quá trình hấp phụ diễn ra nhanh chóng với dung lượng hấp phụ tăng nhanh từ 44 mg/g lên đến 76 mg/g. Ở giai đoạn tiếp theo (từ 120 đến 540 phút), tốc độ hấp phụ tăng chậm với dung lượng tăng từ 76 mg/g đến 91 mg/g. Giai đoạn cuối cùng (từ 540 đến 1440 phút) quan sát thấy dung lượng hấp phụ tăng rất ít (từ 91 đến 93 mg/g), do đó, 540 phút được chọn là thời gian tối ưu cho quá trình hấp phụ để loại bỏ kim loại Cu^{2+} trong dung dịch. Điều này có thể lý giải là do khi bắt đầu quá trình hấp phụ, một lượng lớn các tâm hấp phụ có sẵn trên bề mặt vật liệu để tham gia quá trình hấp phụ, khiến các ion kim loại bị hấp phụ nhanh hơn trong giai đoạn đầu tiên. Khi quá trình xảy ra liên tục trong một khoảng thời gian dài, các tâm hấp phụ dần bị ion Cu^{2+} chiếm giữ và quá trình hấp phụ sẽ diễn ra chậm hơn và dần trở nên cân bằng. Do đó, sự giảm bớt tâm hấp phụ được xem là nguyên nhân chính làm giảm tốc độ và cân bằng quá trình hấp phụ. Kết quả này tương tự với các báo cáo trước đây về quá trình

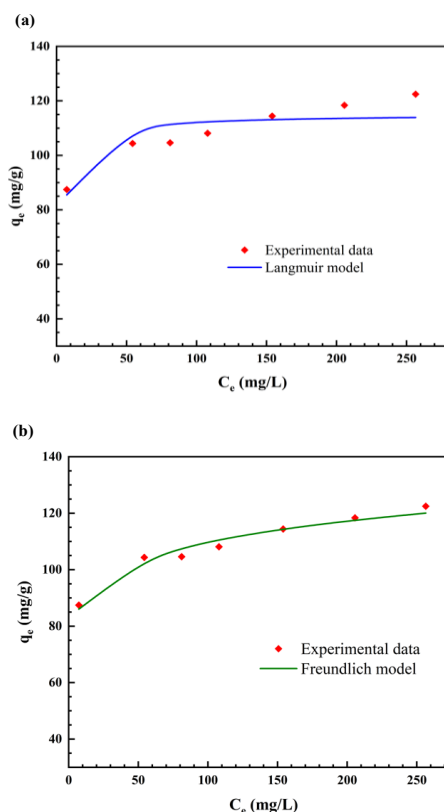
hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu zeolite ETS-10 và zeolite khác nhau [16,32].



Hình 3: Ảnh hưởng của pH (a) và thời gian hấp phụ (b) đối với quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} của zeolite ETS-10

Nghiên cứu đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ

Một loạt các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ đã được thực hiện để mô tả sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu zeolite ETS-10 (Hình 4). Các thông số của ba mô hình Langmuir (Hình 4a) và Freundlich (Hình 4b) cũng được trình bày trong Bảng 1.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn mô hình đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b) và thực nghiệm cho quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} của zeolite ETS-10

Kết quả trên Hình 4 và Bảng 1 cho thấy, hệ số tương quan (R^2) đạt giá trị cao nhất theo mô hình Freundlich với hệ số $n > 1$ xác nhận rằng mô hình thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ nghiên

cứ. Dựa vào mô hình Freundlich có thể đánh giá cường độ hấp phụ của chất bị hấp phụ lên trên bề mặt vật liệu nếu giá trị n càng lớn thì chất bị hấp phụ càng tương tác mạnh với bề mặt vật liệu dẫn đến khả năng hấp phụ tăng. Bên cạnh đó, dung lượng hấp phụ cực đại được tính toán theo mô hình Langmuir đạt $Q_m = 115,02$ mg/g. Kết quả này được so sánh với các nghiên cứu trước đây (Bảng 2) cho thấy rằng vật liệu zeolite ETS-10 có khả năng hấp phụ Cu^{2+} tốt hơn một số vật liệu hấp phụ đã được nghiên cứu trước đó.

Bảng 1: Các tham số của mô hình đẳng nhiệt ở nhiệt độ 307 K

Mô hình đẳng nhiệt	Tham số	
1. Langmuir	K_L (L/g)	0,3977
	q_m (mg/g)	115,02
	R^2	0,7573
2. Freundlich	n	10,699
	$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	71,48
	R^2	0,9691

Bảng 2: So sánh khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} bởi các chất hấp phụ khác nhau

Chất hấp phụ	pH	Q_{\max} (mg/g)	Tài liệu tham khảo
FAU-type zeolite	-	57,803	[33]
Zeolite NaP	5.0	62,3	[34]
Zeolite Y	6.0	68	[35]
Zeolite tổng hợp từ tro mía	5.0	73.85	[36]
Zeolite Y/faujasite	5.5	105,82	[37]
Thiosemicarbazi de-modified cellulose (MTC)	6.0	106,38	[38]
ETS-10 (TiOSO_4)	4.0	110,08	[22]
ETS-10 (TiCl_3)	6.0	113,44	Nghiên cứu này
Zeolite X	5.5	146	[39]

Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công bằng vật liệu zeolite ETS-10 phương pháp thủy nhiệt ở điều kiện 230°C trong 24 giờ. Vật liệu phù hợp để hấp phụ các ion Cu^{2+} trong nước ở điều kiện pH = 6,0, thời gian hấp phụ 540 phút. Quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu ETS-10 tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Bên cạnh đó, dung lượng hấp phụ cực đại được tính toán bởi mô hình đẳng nhiệt Langmuir là 115.02 mg/g. Quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên ETS-10

diễn ra với tốc độ nhanh và khả năng hấp phụ lớn. Kết quả của nghiên cứu này nhấn mạnh tiềm năng đầy hứa hẹn của ETS-10 cho các ứng dụng xử lý môi trường khác nhau dựa trên cấu trúc độc đáo của chúng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.88. Các tác giả cũng cảm ơn Trường Đại học Nguyễn Tất Thành đã cung cấp cơ sở vật chất cần thiết để thực hiện công trình nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- A.K. Mallik, S.M.F. Kabir, F. Bin Abdur Rahman, M.N. Sakib, S.S. Efty, M.M. Rahman, Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108048. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108048>
- Y. Liu, H. Wang, Y. Cui, N. Chen, Int J Environ Res Public Health (2023). <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>
- M.S. Salman, M.N. Hasan, M.M. Hasan, K.T. Kubra, M.C. Sheikh, A.I. Rehan, R.M. Waliullah, A.I. Rasee, M.E. Awual, M.S. Hossain, A.K.D. Alsukaibi, H.M. Alshammari, M.R. Awual, Journal of Molecular Structure 1282 (2023) 135259. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135259>
- M. Priyadarshane, S. Das, Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104686>
- K.K. Fedje, A.-M. Strömval, Journal of Environmental Management 236 (2019) 68. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.098>
- S. Virolainen, T. Wesselborg, A. Kaukinen, T. Sainio, Hydrometallurgy 202 (2021) 105602. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105602>
- J. Ma, W. Huang, X. Zhang, Y. Li, N. Wang, Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104703>
- T. Carpanedo de Morais Nepel, R. Landers, M. Gurgel Adeodato Vieira, A. Florencio de Almeida Neto, J Hazard Mater 384 (2020) 121416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121416>
- J. Zheng, X. Zhang, G. Li, G. Fei, P. Jin, Y. Liu, C. Wouters, G. Meir, Y. Li, B. Van der Bruggen, Desalination 525 (2022) 115380. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115380>
- C.G. Lee, S. Lee, J.A. Park, C. Park, S.J. Lee, S.B. Kim, B. An, S.T. Yun, S.H. Lee, J.W. Choi, Chemosphere 166 (2017) 203. [10.1016/j.chemosphere.2016.09.093](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.093)
- S.M. Kuznicki, US Patent 4 853 202 (1989).
- S.M. Kuznicki, US Patent 4 994 191 (1990).

13. C.C. Pavel, D. Vuono, A. Nastro, J.B. Nagy, N. Bilba, *Studies in Surface Science and Catalysis* 142 (2002) 295. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(02\)80041-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(02)80041-6)
14. C.C. Pavel, J. B.Nagy, N. Bilba, A. Nastro, C. Perri, D. Vuono, P. De Luca, I.V. Asaftei, *Microporous and Mesoporous Materials* 71 (2004) 77. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.017>
15. G.X.S. Zhao, J.L. Lee, P.A. Chia, *Langmuir* 19 (2003) 1977. <https://doi.org/10.1021/la026490l>
16. L. Lv, M.P. Hor, F. Su, X. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005) 178. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.073>
17. L. Lv, K. Wang, X.S. Zhao, *J Colloid Interface Sci* 305 (2007) 218. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.053>
18. A. Nalaparaju, Z. Hu, X. Zhao, J. Jiang, *Journal of Membrane Science* 335 (2009) 89. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.004>
19. D. Humelnicu, I. Zinicovscaia, I. Humelnicu, M. Ignat, N. Yushin, D. Grozdov, *Water* 14 (2022) 857. <https://doi.org/10.3390/w14060857>
20. L. Ton-That, T.-N.-L. Huynh, B.-N. Duong, D.-K. Nguyen, N.-A. Nguyen, V.-H. Pham, T.-H. Ho, V.-P. Dinh, *Environmental Monitoring and Assessment* 195 (2023) 1266. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11867-6>
21. X. Ni, M. Xiang, W. Fu, Y. Ma, P. Zhu, W. Wang, M. He, K. Yang, J. Xiong, T. Tang, *Journal of Porous Materials* 23 (2015) 423. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0096-5>
22. J.H. Choi, S.D. Kim, Y.J. Kwon, W.J. Kim, *Microporous and mesoporous materials* 96 (2006) 157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.050>
23. J. Wang, X. Guo, *Chemosphere* 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
24. M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, *Journal of hazardous materials* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
25. M. Vosoughi, H. Maghsoudi, S. Gharedaghi, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 88 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103862>
26. C. Casado, Z. Amghouz, J.R. García, K. Boulahya, J.M. González-Calbet, C. Téllez, J. Coronas, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1225. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.01.015>
27. M. Xiang, D. Wu, *RSC Adv* 8 (2018) 33473. <https://doi.org/10.1039/c8ra06811a>
28. I. Zinicovscaia, N. Yushin, D. Humelnicu, D. Grozdov, M. Ignat, S. Demcak, I. Humelnicu, *Water* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/w13223263>
29. M. Xiang, F. Zhang, L. Tong, H. Wang, Y. Ding, W. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, X. Wei, F. Jiang, Y. Deng, *Journal of Materials Science* 55 (2020) 10505. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04785-2>
30. E. Januário, A. Nogueira, H. Pastore, *Journal of the Brazilian Chemical Society* (2018). 1 <https://doi.org/0.21577/0103-5053.20180026>
31. N.V. Plyasunova, M. Wang, Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* 45 (1997) 37. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00073-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00073-4)
32. J. Lin, Y. Zhan, Z. Zhu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 384 (2011) 9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.044>
33. I.V. Joseph, L. Tosheva, A.M. Doyle, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103895. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103895>
34. X. Pu, L. Yao, L. Yang, W. Jiang, X. Jiang, *Journal of cleaner production* 265 (2020) 121822. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121822>
35. L. Sellaoui, E.P. Hessou, M. Badawi, M.S. Netto, G.L. Dotto, L.F.O. Silva, F. Tielens, J. Iftikhar, A. Bonilla-Petriciolet, Z. Chen, *Chemical Engineering Journal* 420 (2021) 127712. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127712>
36. B.A. Shah, C.B. Mistry, A.V. Shah, *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.056>
37. E.A. Abdelrahman, A. Alharbi, A. Subaihi, A.M. Hameed, M.A. Almutairi, F.K. Algethami, H.M. Youssef, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 7900. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.052>
38. T.A. Nguyen, D.B. Tran, H.D.C. Le, Q.L. Nguyen, V. Pham, *ACS omega* 5 (2020) 14481. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01129>
39. G. Yao, X. Zhang, Z. Sun, S. Zheng, *Journal of Porous Materials* 26 (2019) 1197. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00721-1>