NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METYLEN XANH CỦA HẠT NANO SILICA TỔNG HỢP TỪ TRO VỎ TRẦU ADSORPTION BEHAVIORS OF METHYLENE BLUE ONNANOSILICA PARTICLES SYNTHESIZED FROM RICE HUSK ASH

Lương Huỳnh Vủ Thanh, Nguyễn Thái Trung

Trường Đại học Cần Thơ; lhvthanh@ctu.edu.vn, trungb1203636@student.ctu.edu.vn

Tớm tắt - Trong nghiên cứu này, hạt nano silica vô định hình được tổng hợp từ tro vỏ trấu (RHA) bằng phương pháp kết tủa với hiệu suất 80,63% và được sử dụng như là một chất hấp phụ hiệu quả đối với việc loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ. Các hạt nano silica có dạng hình cầu, có kích thước hạt từ 15 - 20 nm và có độ tinh khiết cao. Diện tích bề mặt BET và pHzpc của hạt nano silica được xác định lần lượt là 62,47 m2/g và 1,7. Kết quả thí nghiệm cho thấy các hạt nano silica có thể loại bỏ khảng 80% chất màu metylen xanh (MB) trong phút đầu tiên. Đây là sự hấp phụ vật lý đơn lớp trên bề mặt không đồng nhất với dung lượng hấp phụ Qư đại là 88,50 mg/g ở 29 °C. Điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ MB được tìm thấy ở pH 6.0, thời gian hấp phụ 30 phút, khối lượng nanosilica 0,1 g, nồng độ MB ban đầu 55 mg/L ở 29 °C.

Từ khóa - tro trấu, nano silica, phương pháp kết tủa, hấp phụ, metylen xanh

1. Đặt vấn đề

Thuốc nhuộm hiện đang được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, cao su, giấy, nhựa. Do tính tan cao, thuốc nhuộm là nguồn ô nhiễm nước, gây nhiễm độc các sinh vật sống trong nước và phá hủy cảnh quan môi trường tự nhiên. Trong đó, thuốc nhuộm MB là một chất được sử dụng rất thông dụng trong kỹ thuật nhuộm, làm chất chỉ thị và thuốc trong y học. MB khó phân hủy, khi thải ra môi trường làm mất vẻ đẹp mỹ quan của môi trường, ảnh hưởng đến quá trình sản xuất và sinh hoạt của con người cũng như môi trường sống của các loài sinh vật khác [1-2].

Để xử lý ô nhiễm nguồn nước do thuốc nhuộm gây ra, nhiều công trình nghiên cứu đã được thực hiện. Trong số nhiều phương pháp xử lý nguồn nước bị nhiễm thuốc nhuộm, phương pháp hấp phụ được lựa chọn và đã mang lại hiệu quả cao [3-7]. Do vậy, làm thế nào để tổng hợp được các vật liệu hấp phụ có khả năng hấp phụ tốt MB với giá thành rẻ, quy trình tổng hợp đơn giản đang được các nhà khoa học trên toàn thế giới quan tâm.

Trong những năm gần đây việc tận dụng các phụ phẩm nông nghiệp, công nghiệp sẵn có, rẻ tiền chế tạo các vật liệu hấp phụ để tách loại các chất gây ô nhiễm nói chung, thuốc nhuộm nói riêng trong các nguồn nước đang được chú ý [8]. Ở Việt Nam, vỏ trấu là một nguồn nguyên liệu phổ biến có sản lượng hàng năm rất lớn. Một số nghiên cứu khoa học trong và ngoài nước cho thấy trong tro vỏ trấu có chứa một lượng lớn SiO_2 với cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng lớn nên có thể được sử dụng làm vật liệu hấp phụ các ion kim loại nặng và thuốc nhuộm trong nước [9-12].

Vì vậy, nghiên cứu này sẽ trình bày phương pháp đơn

Abstract - Amorphous nanosilica particles in this study are synthesized from rice husk ash (RHA) by precipitation method, with yield of 80.63%. The nano-particles are introduced as an effective adsorbent for organic pollutant removal. The particles are spherical with a size of 15-20 nm and highly pure. BET surface area and pHzpc of nanosilica particle are measured as 62.47 m2/g and 1.7, respectively. The experimental results show that nanosilica particles could remove around 80% of methylene blue dye (MB) within the first minute by adsorption. The adsorption is considered as monolayer physisorption onto a heterogeneous surface with maximum adsorption of MB is found at pH 6.0, contact time of 30 min, particle mass of 0.1 g, MB initial concentration of 55 mg/L at 29 °C.

Key words - rice husk ash, nanosilica, precipitation method, adsorption, methylene blue

giản để tổng hợp nano silica từ tro vỏ trấu và đánh giá khả năng hấp phụ MB trong nước.

2. Các phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

2.1. Tổng hợp hạt nano silica từ RHA bằng phương pháp kết tủa

Trước tiên RHA được xử lý sợ bộ để loại bỏ tạp chất, nghiền min và cho qua rây 0,25 mm, sau đó RHA được bảo quản trong tủ hút ẩm. Cho 10 g tro trấu đã được rây vào cốc thủy tinh 500 mL, tiếp tục cho vào cốc 100 mL dụng dịch NaOH nồng độ 3M. Tiến hành đun hỗn hợp trên ở 200°C và khuấy trong 1 giờ với tốc độ 400 vòng/phút bằng máy khuấy từ. Trong quá trình đun, bổ sung nước cất hai lần vào để giữ nguyên thể tích hỗn hợp như ban đầu. Sau quá trình đun, thêm từ từ 100 mL nước cất hai lần vào và tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong thời gian khoảng 20 phút để làm nguội hỗn hợp. Tiến hành lọc dung dịch 3 lần bằng giấy loc và thu được dụng dịch có màu vàng nhạt. Dung dịch này sau đó được khuấy với tốc độ khuẩy 600 vòng/phút, đồng thời cho dung dịch HCl 2,5M vào hỗn hợp trên cho đến khi pH = 6 và ngừng khuấy khi kết tủa trắng xuất hiện. Tiếp theo hỗn hợp trên được lọc và rửa bằng nước cất hai lần và cồn tuyệt đối. Bột thu được sau đó được sấy trong tủ sấy ở 120°C trong 12 giờ, sản phẩm nhân được sau cùng là những hạt nano silica [13].

2.2. Đánh giá khả năng hấp phụ MB của hạt nano silica được tổng hợp từ RHA

Một lượng thích hợp dung dịch MB nồng độ 10 mg/L được cho vào erlen và sau đó nano silica được cho vào. Quá trình hấp phụ được tiến hành ở nhiệt độ phòng cho đến khi hấp phụ đạt cân bằng. Để đánh giá động học quá trình hấp phụ, một lượng vừa đủ hỗn hợp phản ứng được lấy ra tại các thời điểm khác nhau như 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120 phút.pH của dung dịch phản ứng cũng sẽ được thay đổi từ 2 đến 10 trong quá trình khảo sát. Khối lượng chất hấp phụ và nồng độ ban đầu của MB sẽ được thay đổi để đánh giá quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của MB trên hạt nano silica. Sau cùng, nhiệt độ của quá trình hấp phụ cũng sẽ được thay đổi từ 29 đến 51°C. Mẫu thu được được phân tích trên máy quang phổ UV-VIS.

Dung lượng hấp phụ Q_t (mg/g) và hiệu suất hấp phụ Ht (%) của các vật liệu hấp phụ đối với MB được tính theo công thức:

$$Q_t = [(C_0 - C_t).V]/m$$
 (1)

 $H_t = [(C_0 - C_t)/C_0].100\%$ (2)

Trong đó:

 C_0 , C_t là nồng độ MB ban đầu và ở thời điểm t tương ứng (mg/L)

V: thể tích của dung dịch MB (L)

m: khối lượng vật liệu hấp phụ (g)

2.3. Các phương pháp đánh giá

Trong nghiên cứu này, các phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR), ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM), ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), đo diện tích bề mặt BET và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) được dùng để xác định tính chất hóa lý và hình thái học của hạt nano silica.

Ngoài ra, phương pháp đo UV-VIS được dùng để xác định nồng độ dung dịch MB và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như thời gian, pH, khối lượng nano silica, nồng độ MB và nhiệt độ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hiệu suất thu hồi SiO₂

Mẫu nano silica sau khi tổng hợp được đo TGA và kết quả thu được đã được trình bày trong Hình 1. Hình 1 cho thấy khối lượng mẫu giảm mạnh ở khoảng nhiệt độ từ 50 đến 100 °C, sau đó tiếp tục giảm đều đến 600 °C. Sự giảm 15,70% khối lượng mẫu trong khoảng nhiệt độ từ 50 – 100 °C là do nước liên kết vật lý trong mẫu mất đi trong quá trình gia nhiệt. Trong khi đó, 5,98% khối lượng của mẫu đã giảm ở khoảng nhiệt độ cao hơn và sự giảm này có thể là do sự mất nước hóa học trong các hydroxit hoặc các tạp chất hữu cơ có trong mẫu. Do vậy, trong 6,18 g mẫu ban đầu thì SiO₂ chiếm 78,32% (4,48 g).

Trong nghiên cứu này, 9,19 g nano silica đã được tổng hợp từ 10,03 g RHA ban đầu và hiệu suất chung là 91,63%. Tuy nhiên, nếu tính theo lượng SiO₂ thì hiệu suất là 71,78% là vì SiO₂ chỉ chiếm 78,32% trong tổng lượng nano silica thu được. Khối lượng ban đầu của RHA và khối lượng nano silica thu được trong nghiên cứu này được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Khôi lượng RHA và khôi lượng nano silica th	u được
--	--------

Lần	Khối lượng RHA (g)	Khối lượng nano silica thu được (g)
1	10,02	9,13
2	10,04	9,21
3	10,02	9,23



Hình 1. Kết quả đo TGA của mẫu nano silica tổng hợp

3.2. Tính chất lý hóa của hạt nano silica 3.2.1. Kết quả đo XRD



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của hạt nano silica tổng hợp từ RHA

Phổ nhiễu xạ tia X của nano silica tổng hợp được trình bày trong Hình 2. Với đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của nano silica nằm giữa 22° và 23° (20) và độ rộng bán phổ của đỉnh nhiễu xạ lớn, điều này chứng chứng tỏ hạt tinh thể có kích thước nhỏ. Cường độ đỉnh nhiễu xạ yếu cho thấy phần lớn SiO₂ trong mẫu ở trạng thái vô định hình. Hình 2 cho thấy chỉ có đỉnh nhiễu xạ của các chất khác như kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và cacbon, điều này chứng tỏ mẫu nano silica có độ tinh khiết cao.

3.2.2. Kết quả đo FTIR



Hình 3. Phổ FTIR của hạt nano silica

Hình 3 là kết quả đo FTIR của mẫu nano silica. Kết quả cho thấy đỉnh phổ tại số sóng 797,22 và 1075,72 cm⁻¹ là do dao động đối xứng và bất đối xứng của liên kết Si-O-Si. Đinh phổ tại 471,64 cm⁻¹ là do dao động uốn của Si-O-Si. Đinh phổ có số sóng tại 3459,01 cm⁻¹ là do dao động kéo dãn của nhóm O-H. Đỉnh phổ có số sóng tại 1637,85 cm-1 là do dao động uốn của nhóm O-H. Đỉnh phổ có số sóng tại 960,09 cm⁻¹ là do dao động kéo dãn của liên kết Si-OH. Không có đỉnh nào được tìm thấy ở giữa số sóng 2500 và 3000 cm⁻¹ chứng tỏ không có hợp chất gốc hữu cơ trong mẫu nano silica. Các đỉnh phổ trên đều phù hợp với kết quả phổ FTIR trong nghiên cứu của Nguyễn Trí Tuấn và các đồng sự (2014). Ngoài ra, không có sự xuất hiện của đỉnh phổ có số sóng tại 2365 cm⁻¹ là dao động P-H của axit photphoric. Điều này một lần nữa khẳng định độ tinh khiết cao của mẫu nano silica được tổng hợp.

3.2.3. Kết quả ảnh FESEM và TEM

Hình 4 cho thầy hình thái của các hạt nano silica đều có dạng hình cầu, các hạt có độ đồng nhất cao về kích thước và dao động từ 12 đến 20 nm, các hạt phân bố tập trung, kết tụ lại với nhau nên đã tạo thành những đám hạt có dạng xốp.

Sự kết tụ của các hạt có thể do liên kết hyđro tạo thành giữa các nhóm –OH trên bề mặt các hạt.



Hình 4. Ảnh FESEM của mẫu với độ phóng đại 100.000 lần

Từ kết quả chụp ảnh TEM cho thấy các hạt nano silica có hình thái dạng cầu với kích thước đồng nhất từ 15 - 20nm.So với ảnh FESEM, ảnh TEM cung cấp thông tin chính xác hơn về kích thước hạt và hình thái học.Sự hiện diện của các hạt silica dạng cầu kích thước nano tạo nên một cấu trúc có nhiều lỗ rỗng, độ xốp cao.



Hình 5. Ảnh TEM của mẫu với độ phóng đại 125.000 lần

Kết quả chụp ảnh FESEM và TEM cho thấy các hạt silica kích thước nano đã được tổng hợp thành công.

So với các nghiên cứu trước đây, hạt nano silica trong nghiên cứu này có kích thước nhỏ hơn, được tổng hợp với quy trình đơn giản và điều kiện ít khắc nghiệt hơn [14-15].

3.2.4. Kết quả đo diện tích bề mặt BET

Kết quả đo diện tích bề mặt BET (Hình 6) cho thấy hạt nano silica có diện tích bề mặt khá lớn, là $62,47 \text{ m}^2/\text{g}$, thuận lợi cho quá trình hấp phụ MB trong nước.



Hình 6. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ở 77K

3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MB của hạt nano silica

3.3.1. Ánh hưởng của thời gian – Động học hấp phụ



Hình 7. Đường cong động học hấp phụ dung dịch MB

Hình 7 cho thấy sự hấp phụ MB bằng hạt nano silica diễn ra khá nhanh, 80% MB đã được loại bỏ khỏi dung dịch chỉ trong phút đầu tiên. Sau đó quá trình hấp phụ tiếp tục diễn ra và đạt cân bằng tại thời điểm 120 phút. Tuy nhiên, sự hấp phụ ổn định (hiệu suất 90,24%) đạt được từ phút thứ 30 nên chọn thời gian hấp phụ là 30 phút để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

Kết quả động học hấp phụ được trình bày trong Bảng 2 cho thấy quá trình hấp phụ MB bằng hạt nano silica là quá trình động học bậc hai với $R^2 = 1$. Dung lượng hấp phụ cân bằng được tính từ phương trình động học bậc hai là q_e = 9,606 mg MB/g nano silica và kết quả này cũng tương tự như kết quả thực tế thu được từ thí nghiệm (q_e = 9,58 mg MB/g nano silica). Sự hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc hai với $R^2 = 1$.

Bảng 2. Các thông số động học của quá trình hấp phụ MB bằng hạt nano silica được tổng hợp từ RHA

•			
Thông số	Động học bậc nhất	Động học bậc hai	
q _e (mg/g)	1,3976	9,606	
k (phút ⁻¹)	0,1163	0,3324	
R ²	0,8844	1,0000	

3.3.2. Ånh hưởng của pH

Kết quả từ Hình 8 cho thấy khi pH tăng thì hiệu suất hấp phụ tăng tăng. Điều này có thể được giải thích là do trong nước MB tồn tại chủ yếu ở dạng ion dương (MB⁺) và pH_{zpc} của hạt nano silica là 1,7 nên khi pH > pH_{zpc} thì bề mặt hạt nano silica tích điện âm (NP⁻), do vậy lực tương tác tĩnh điện đã xảy ra giữa MB⁺ và NP⁻, hay nói cách khác là MB đã được hấp phụ lên bề mặt hạt nano silica. Từ Hình 8, sự hấp phụ bắt đầu ổn định từ pH = 6, nên các thí nghiệm tiếp theo sẽ được khảo xác tại pH = 6.



Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ MB



Hình 9. Sự phụ thuộc của ΔpH theo pH_0

3.3.3. Ånh hưởng của khối lượng hạt nano silica

Hình 10 cho thấy khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ từ 0,05 g lên 0,1 g thì hiệu suất hấp phụ tăng từ 79,93% đến 93,15%. Nếu tiếp tục tăng khối lượng vật liệu hấp phụ lên 0,15, 0,20 và 0,25 g thì hiệu suất hấp phụ tăng lên 95,01, 97,29 và 98,35%. Do sự tăng khối lượng vật liệu hấp phụ sau giá trị 0,1 g không làm thay đổi đáng kể hiệu suất hấp phụ nên giá trị m = 0,1 g được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 10. Ảnh hưởng của khối lượng hạt nano silica đến hiệu suất hấp phụ MB





Hình 11. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến hiệu suất hấp phụ MB

Kết quả của sự ảnh hưởng của nồng đồ MB ban đầu đến hiệu suất hấp phụ được thể hiện trong Hình 11. Khi tăng nồng độ MB từ 9,95 lên 21,81 mg/L thì hiệu suất hấp phụ giảm từ 98,88 xuống 96,28% nếu tiếp tục tăng nồng độ MB lên khoảng 5 lần (98,60 mg/L) thì hiệu suất hấp phụ giảm khoảng 15% xuống 81,83%.

Tuy nhiên, nếu xét về phương diện đẳng nhiệt hấp phụ thì rõ ràng hạt nano silica cho thấy khả năng hấp phụ vượt trội của mình. Điều này được thể hiện trong Bảng 3.

Từ Bảng 3 có thể thấy rằng quá trình hấp phụ MB trên hạt nano silica tuân theo mô hình Langmuir và Freundlich với R² lần lượt là 0,9900 và 0,9856. Dung lượng hấp phụ cực đại cũng được xác định tương ứng là 88,50 mg/g. So với các kết quả nghiên cứu trước đây (Bảng 4), hạt nano silica được tổng hợp từ RHA cho thấy khả năng hấp phụ rất tốt MB trong môi trường nước, điều này tiềm năng ứng dụng của hạt nano silica trong việc xử lý chất màu trong nước thải.

Bảng 3. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich cho quá trình hấp phụ MB trên hạt nano silica

Đẳng nhiệt La	angmuir	Đẳng nhi	ệt Freundlich
R ²	0,99	R ²	0,9856
RL	0,0206	1/n	0,4342
Q _{max} (mg/g)	88,50	K _F	25,50

Bên cạnh đó, sự phù hợp của quá trình hấp phụ MB bằng hạt nano silica với cả hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich cho thấy đây là quá trình hấp phụ đơn lớp trên bề mặt không đồng nhất.

Bảng 4. Tóm tắt các công trình nghiên cứu hấp phụ MB bằng các vật liệu hấp phụ khác nhau

Vật liệu hấp phụ	Q _{max} (mg/g)	Tài liệu tham khảo	
hạt nano silica tổng hợp từ RHA	88,50	Nghiên cứu này	
mùn cưa cây bạch đàn biến tính với		Sun và đồng sự (2015)	
axit citric	178,57		
axit tartaric	99,01		
axit acetic	29,94		
than hoạt tính	270,27	Li và đồng sự (2013)	
gaphen oxit	243,90		
ống nano cacbon	188,68		
canxi alginate	800	Hassan và đồng sự	
than hoạt tính tổng hợp từ vỏ dừa	1030	(2014)	
vỏ trấu	9,83	Sharma và Uma (2010)	
ống nano cacbon	46,20	Yao và đồng sự (2010)	
100 v = 14,584x + 34,615			



Hình 12. Phương trình đẳng nhiệt Temkin



Hình 13. Phương trình đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich

Với kết quả tính toán từ hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Temkin và Dubinin–Radushkevich (D-R) (Hình 12 và 13), một lần nữa có thể khẳng định rằng liên kết giữa MB và hạt nano silica là liên kết vật lý với năng lượng liên kết được tính theo mô hình Temkin là 0,1722 kJ/mol và theo mô hình D-R là3,08 kJ/mol.

Kết quả phân tích phổ FTIR của hạt nano silica sau khi hấp phụ MB đã được trình bày trong Hình 14. So với kết quả phân tích hạt nano silica trước khi hấp phụ MB trong Hình 3 thì không có sự xuất hiện đỉnh phổ mới. Điều này đã chứng minh một cách rõ ràng rằng bản chất chính của quá trình hấp phụ MB trong nước bằng hạt nano silica là hấp phụ vật lý.



Hình 14. Phổ FTIR của hạt nano silica sau khi hấp phụ MB

3.3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ MB

Khi nhiệt độ tăng từ 29 lên 42 và 51 °C thì hiệu suất hấp phụ giảm mạnh từ 91,54% xuống còn 52,91 và 27,76%. Điều này cho thấy MB hấp phụ lên hạt nano silica là một quá trình tỏa nhiệt, nên xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ thấp.



Hình 15. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ MB

4. Kết luận

Các hạt nano silica đã được tổng hợp thành công từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa đơn giản với hiệu suất là 91,63%. Các hạt nano silica có dạng hình cầu và đồng nhất về kích thước với đường kính dao động trong khoảng 15 - 20 nm. Hơn 91% MB nồng độ 55 mg/L đã được hấp phụ bằng 0,1 g hạt nano silica trong thời gian 30 phút ở pH 6 và nhiệt độ 29 °C. Cơ chế chính của quá trình hấp phụ MB của các hạt nano silica là tương tác tĩnh điện với q_{max} = 88,50 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Trần Văn Nhân và Hồ Thị Nga, Giáo trình công nghệ xử lí nước thải, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật. Hà Nội, 2005.
- [2] Đặng Xuân Việt, Nghiên cứu phương pháp thích hợp để khửmàu thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm, Luận án tiến sĩ kỹ thuật, Hà Nội, 2007.
- [3] Lei Sun, Dongmei Chen, Shungang Wan, Zebin Yu, Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids, *Bioresource Technology*, 198, 2015, 300–308.
- [4] Yanhui Li, Qiuju Du, Tonghao Liu, Xianjia Peng, Junjie Wang, Jiankun Sun, Yonghao Wang, Shaoling Wu, Zonghua Wang, Yanzhi Xia, Linhua Xia, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes, Chemical Engineering Research and Design, 91, 2013, 361–368.
- [5] A.F. Hassana, A.M. Abdel-Mohsen, Moustafa M.G. Foudac, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, Carbohydrate Polymers, 102, 2014, 192–198.
- [6] Yanhui Li, Qiuju Du, Tonghao Liu, Jiankun Sun, Yonghao Wang, Shaoling Wu, Zonghua Wang, Yanzhi Xia, Linhua Xia, Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites, Carbohydrate Polymers, 95, 2013, 501–507.
- [7] Soumitra Ghorai, Asish Sarkar, Mohammad Raoufi, Asit Baran Panda, Holger Schö nherr, and Sagar Pal, Enhanced Removal of Methylene Blue and Methyl Violet Dyes from Aqueous Solution Using a Nanocomposite of Hydrolyzed Polyacrylamide Grafted Xanthan Gum and Incorporated Nanosilica, Applied Materials and Interfaces, 6,2014, 4766–4777.
- [8] Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R. and Gupta, R., Basicdye(methylene blue) removal from Simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood Sandust: a timber industry, Dyes and Pigments, 63, 2004, 250-343.
- [9] Kang-Kang Yan, Jiao Huang, Xue-Gang Chen, Shu-Ting Liu, Ao-Bo Zhang, Ying Ye, Mei Li, Xiaosheng Ji, *Fixed-bed adsorption of methylene blue by rice husk ash and rice husk/CoFe₂O₄nanocomposite*, Desalination and Water Treatment, 57(27), 2016, 12793-12803.
- [10] Nguyen Nhat Thien, Chen Shiao Shing, Nguyen Nguyen Cong, Nguyen Hau Thi, Tsai Hsiao Hsin, Chang Chang Tang, Adsorption of Methyl Blue on Mesoporous Materials Using Rice Husk Ash as Silica Source, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(4), 2016, 4108-4114,
- [11] Gül Kaykioğlua, Elçin Güneşa, Kinetic and equilibrium study of methylene blue adsorption using H₂SO₄- activated rice husk ash, Desalination and Water Treatment, 57(15), 2016, 7085-7097.
- [12] Nguyễn Trí Tuấn, Nguyễn Hữu Minh Phú, Hồ Ngọc Tri Tân, Phạm Thị Bích Thảo, Nguyễn Thị Kim Chi, Lê Văn Nhạn, Nguyễn Trọng Tuân, Trịnh Xuân Anh, Tổng hợp hạt nano SiO₂ từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa. *Tạp chí Khoa học* Trường Đại học Cần Thơ, 32, 2014, 120-124.
- [13] S. Sankar, Sanjeev K. Sharma, Deuk Young Kim, Synthesis and characterization of mesoporous SiO₂ nanoparticles synthesized from Biogenic Rice Husk Ash for optoelectronic applications, *An International Journal of Engineering Sciences*, 17, 2016, 353-358.
- [14] Gehan M.K. Tolba, Nasser A.M. Barakat, A.M. Bastaweesy, E.A. Ashour, Wael Abdelmoez, Mohamed H. El-Newehy, Salem S. Al-Deyab, Hak Yong Kim, Effective and highly recyclable nanosilica produced from the rice husk for effective removal of organic dyes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 2015, 134–145.
- [15] Sharma, Y. C., Uma, Optimization of parameters for adsorption of methyleneblue on a low-cost activated carbon, *Journal of Chemical* and Engineering Data, 55,2010, 435–439.
- [16] Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., Zhu, Z. Adsorption behaviorof methylene blue on carbon nanotubes, *Bioresourse Technology*, 101, 2010, 3040–3046.
- [17] Londeree, D.J., Silica-titania composites for water treatment, University of Florida, 2002.