

Chế tạo composit xốp trên cơ sở alginate để cải thiện khả năng hấp phụ Ni(II)

Vũ Xuân Minh*, Phạm Thị Lan, Lê Thị Mỹ Hạnh, Nguyễn Tuấn Dung

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 9/9/2021; ngày chuyển phản biện 14/9/2021; ngày nhận phản biện 15/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Canxi alginate bead (CAB) là một chất hấp phụ tốt các ion kim loại nặng, tuy nhiên CAB có hạn chế là diện tích bề mặt riêng nhỏ nên khó ứng dụng trong thực tế. Trong nghiên cứu này, alginate được biến tính với carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt nhằm tăng độ xốp của vật liệu, cải thiện dung lượng hấp phụ ion Ni(II). CAB chưa biến tính gần như không có lỗ xốp, diện tích bề mặt riêng rất nhỏ ($\sim 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$). Sau khi biến tính, composit xốp (P-CAB) chế tạo từ alginate kết hợp với carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt có diện tích bề mặt riêng $\sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$, tăng 4.000 lần so với CAB. Kết quả nghiên cứu hấp phụ ion Ni(II) cũng cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại của P-CAB được cải thiện đáng kể, $q_{\max} = 53,76 \text{ mg/g}$, tăng 8,3 lần so với dung lượng hấp phụ của CAB ($6,48 \text{ mg/g}$).

Từ khóa: alginate, alginate xốp, chất hấp phụ tự nhiên, hấp phụ Ni(II).

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Alginate là một polysaccharit tự nhiên, đã được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực thực phẩm, y sinh, dược phẩm... Alginate được chiết xuất chủ yếu từ rong nâu - loài rong được phân bố dọc bờ biển Việt Nam từ bắc vào nam, tập trung nhiều ở miền Trung, với hơn 120 loài có giá trị kinh tế cao và trữ lượng lớn [1].

Gần đây, hướng nghiên cứu ứng dụng alginate làm vật liệu xử lý môi trường đã được các nhà khoa học quan tâm nhờ ưu điểm không độc hại, có khả năng tương tác và phân hủy sinh học, có chứa các nhóm chức carboxyl và hydroxyl trong cấu trúc và có nguồn nguyên liệu dồi dào. Khả năng tách loại các chất ô nhiễm của alginate đã được công bố, đặc biệt là khả năng xử lý các cation [2-6]. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý chưa thực sự cao, dung lượng hấp phụ của alginate đối với các cation kim loại nặng ở khoảng 10-40 mg/g. Đây là dung lượng đối với hạt CAB ướt, tuy nhiên, hạt CAB này khó bảo quản, dễ mất nước. Đối với hạt đã sấy khô, có độ bền và cứng cao, nhưng hiệu quả hấp phụ còn kém, nguyên nhân có thể là do tính chất của CAB khi khô là vật liệu không hút nước, diện tích bề mặt riêng của nó chỉ khoảng $0,6\div 32 \text{ m}^2/\text{g}$ [3, 7-13].

Để tăng khả năng xử lý nước và có thể áp dụng vào thực tế, cần phải biến tính và tạo độ xốp cho vật liệu này. Các phương pháp cải tiến thường được áp dụng là chế tạo composit kết hợp với các chất có khả năng hấp phụ khác hoặc tăng độ xốp của vật liệu. Các chất thường được nghiên cứu chế tạo composit cùng với alginate như carbon hoạt tính [14], than sinh học [9], ống nano carbon [15], graphene oxit [16]... Những chất này vừa tăng độ xốp của composit, vừa bổ sung thêm tác nhân hấp phụ vào vật liệu. Bên cạnh đó, một hướng nghiên cứu khác là làm tăng diện tích bề mặt riêng của bản thân alginate qua các phương pháp chế tạo khác nhau. Có thể kết hợp với các hóa chất tạo bọt khí trong quá trình

chế tạo như NaHCO_3 [17], Natri Lauryl Sulfat (SLS) [18], hoặc sử dụng phương pháp sấy thăng hoa [19].

Niken là một trong những kim loại nặng độc hại, có nguy cơ đe dọa lớn đối với sức khỏe con người. Ở nồng độ nhỏ, niken là một nguyên tố vi lượng có lợi trong quá trình trao đổi chất. Tuy nhiên, ở nồng độ vượt quá ngưỡng cho phép, nó có thể là tác nhân gây ức chế hoạt động của enzyme, gây tổn thương phổi, làm đau ngực, khó thở, phù thận, rối loạn tiêu hóa, viêm da dị ứng... [20]. Niken có nhiều tính năng đặc biệt nên được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau như: luyện kim, hóa chất, mạ điện, sản xuất pin, gốm sứ, chế biến khoáng sản... Việc sử dụng rộng rãi niken trong công nghiệp cũng như cuộc sống hàng ngày là nguy cơ gây phát thải niken vào môi trường, nhất là nguồn nước. Trong quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT đã giới hạn hàm lượng niken thải ra ở nồng độ nhỏ hơn $0,2 \text{ mg/l}$ đối với nước thải công nghiệp loại A và $0,5 \text{ mg/l}$ đối với nước thải công nghiệp loại B.

Trong nghiên cứu trước [21] của chúng tôi đã sử dụng hạt CAB để hấp phụ Ni(II), dung lượng hấp phụ cực đại đạt $6,8 \text{ mg/g}$. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo composit trên cơ sở alginate biến tính kết hợp giữa carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt SLS nhằm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu, cải thiện khả năng hấp phụ Ni(II).

Thực nghiệm

Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này gồm: natri alginate (Alg) được chiết tách từ rong nâu ở vùng biển Nha Trang được cung cấp bởi Viện Nghiên cứu Ứng dụng và Công nghệ Nha Trang; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ loại tinh khiết ($\geq 99\%$), SLS, HCl 36%

*Tác giả liên hệ: Email: vxminh@itt.vast.vn

Fabrication of porous composites based on alginate to improve the adsorption capacity of Ni(II)

Xuan Minh Vu*, Thi Lan Pham, Thi My Hanh Le,
Tuan Dung Nguyen

Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 9 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

Calcium alginate bead (CAB) is a good adsorbent of heavy metal ions; however, CAB has a small specific surface area, limiting its applications in the removal of heavy metals in water treatment. In this study, alginate is denatured with activated carbon and surfactants to increase the porosity of the material and improve the adsorption capacity of the Ni(II) ion. Initial undenatured calcium alginate bead is almost no pores and a very small specific surface area ($\sim 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$). After modification, the porous composite made from alginate combined with active carbon and surfactant (P-CAB) has a large specific surface area $\sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$, 4,000 times higher than CAB. The results of the Ni(II) ion adsorption study also showed that the maximum adsorption capacity of porous composite ($q_{\max}$ of 53.76 mg/g) significantly improved by 8.3 times than the adsorption capacity of CAB (6.48 mg/g).

Keywords: alginate, natural adsorbent, Ni(II) adsorption, porous alginate bead.

Classification number: 2.7

và NaOH tinh khiết được cung cấp bởi Xilong Scientific (Trung Quốc); than hoạt tính (AC) dạng bột được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Trà Bắc; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, amonipiesunfat, thuốc thử hiện màu dimetylglyoxim đều là các hóa chất tinh khiết dùng trong phân tích của Hãng Merck (Đức).

Chế tạo hạt P-CAB trên cơ sở alginate

Hạt P-CAB trên cơ sở alginate được tạo thành bằng phương pháp tạo gel ion trong dung dịch có chứa ion Ca(II) . Dung dịch Alg được chuẩn bị bằng cách cân 1 g Alg cho vào 100 ml nước cất (1% khối lượng), khuấy mạnh bằng máy ở tốc độ 800 vòng/phút đến tan hoàn toàn. Cân một lượng 0,5 g AC (tỷ lệ Alg/AC=1/0,5) cho vào dung dịch Alg vừa pha. Khuấy đều bằng máy ở tốc độ 800 vòng/phút trong vòng 30 phút để AC phân tán đều trong dung dịch Alg. Tiếp tục cho 0,1 g SLS (tỷ lệ Alg/SLS=1/0,1) vào hỗn hợp trên và khuấy 30 phút để SLS tan hết, đồng thời tạo bọt xốp. Sau khi thu được dung dịch đồng nhất các thành phần, hỗn hợp trên được nhỏ

từng giọt vào 200 ml $\text{Ca(NO}_3)_2$ 0,3 M đã pha sẵn bằng buret ở độ cao 5 cm. Hạt P-CAB dạng hình cầu được hình thành ngay khi tiếp xúc với dung dịch Ca(II) . Để hạt P-CAB ổn định trong 24 giờ, sau đó lọc rửa bằng nước cất 3 lần để loại bỏ ion Ca(II) còn dư. Sấy khô sản phẩm ở 60°C trong 6 giờ thu được hạt P-CAB có kích thước trung bình $2,5 \pm 0,5 \text{ mm}$, được ký hiệu là P-CAB. Diện tích bề mặt riêng S_{BET} và đường kính lỗ xốp của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp N_2 lỏng trên thiết bị TriStar II 3020 của Hãng Micromeritics tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Thực nghiệm hấp phụ Ni(II)

Sau khi phân tích đặc trưng hình thái cấu trúc, hạt P-CAB được sử dụng để nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion kim loại Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ tĩnh. Thí nghiệm hấp phụ tĩnh được tiến hành tại nhiệt độ phòng, lượng chất hấp phụ là 2 g/l, tốc độ lắc 150 vòng/phút. Điều kiện pH tốt nhất để hấp phụ ion Ni(II) trên hạt CAB đã được xác định trong nghiên cứu trước (pH 3-7,5) [21]. Trong nghiên cứu này, pH 7 được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm hấp phụ Ni(II). Giá trị pH của dung dịch hấp phụ được xác định bằng máy HI 2211 pH/ORP meter, Hanna Instruments, được điều chỉnh bằng các dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M. Hiệu suất H (%) và dung lượng hấp phụ q (mg/g) được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} (\%) \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} (\text{mg/g}) \quad (2)$$

trong đó: C_0 : nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/l); C_e : nồng độ ion kim loại tại thời điểm hấp phụ đạt cân bằng (mg/l); V: thể tích dung dịch ion kim loại (ml); m: khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

So sánh hiệu suất hấp phụ Ni(II) của CAB, AC và P-CAB ở cùng điều kiện pH 7, nồng độ ion Ni(II) ban đầu là 100 mg/l, thời gian tiếp xúc là 120 phút. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và nồng độ ion kim loại ban đầu đến hiệu suất hấp phụ H (%) và dung lượng q (mg/g) hấp phụ. Từ kết quả thu được, xác định điều kiện hấp phụ tốt nhất, xây dựng mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp, đồng thời xác định dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max}$. Nồng độ các ion Ni(II) trước và sau khi tách loại được xác định bằng cách tạo phức màu với thuốc thử dimetylglyoxim và đo độ hấp thụ quang trên thiết bị CINTRA 40, GBC của Mỹ tại bước sóng 470 nm. Động học hấp phụ được tính toán theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 (3) và 2 (4). Mô hình đẳng nhiệt được tính toán dựa trên mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (5) và Freundlich (6).

Mô hình động học hấp phụ bậc 1 dạng tuyến tính như sau:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3)$$

trong đó: k_1 : hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình động học bậc 1 (t^{-1}); q_e , q_t : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g).

Mô hình động học hấp phụ bậc 2 dạng tuyến tính như sau:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

trong đó: k_2 : hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình giả động học bậc 2 (g/mg.t); q_e , q_i : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g).

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$q = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{hoặc} \quad \frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (5)$$

trong đó: $q_{\max}$: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L : hằng số hấp phụ Langmuir (l/mg).

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad \text{hoặc} \quad \lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

trong đó: K_F : hằng số hấp phụ Freundlich (l/mg); n: tham số thực nghiệm.

Kết quả và thảo luận

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

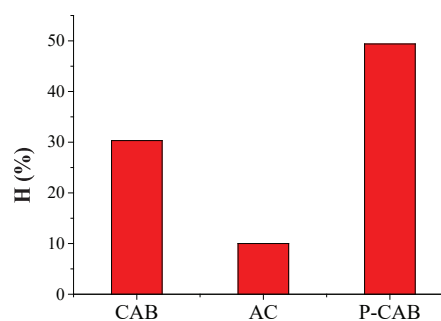
Diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và đường kính lỗ xốp của P-CAB được trình bày ở bảng 1 và được so sánh với carbon hoạt tính AC và CAB trước khi biến tính. Kết quả cho thấy, diện tích bề mặt riêng của P-CAB nhỏ hơn AC nhưng lớn hơn rất nhiều CAB. CAB đã chiếm chỗ một phần các mao quản của than hoạt tính làm giảm thể tích mao quản trung bình, dẫn tới diện tích bề mặt riêng P-CAB giảm so với AC. Tuy nhiên, so với CAB (~0,04 m²/g), diện tích bề mặt riêng của P-CAB (~160 m²/g) tăng hơn 4.000 lần. Diện tích các lỗ xốp nhỏ và trung bình của P-CAB tính bởi phương trình BJH là 112,32 m²/g, chiếm khoảng 70% tổng diện tích bề mặt riêng của hạt. Điều này cho thấy, mao quản nhỏ và trung bình chiếm đa số trong cấu trúc của P-CAB. Các mao quản nhỏ cỡ nm trong P-CAB (~2,78 nm) được hình thành là do trong thành phần có chứa than hoạt tính có sẵn các mao quản nhỏ (~2,14 nm).

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của CAB, AC và P-CAB.

	CAB	AC	P-CAB
Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	0,04	872,67	160,19
Diện tích bề mặt riêng tính theo phương pháp BJH (m ² /g)	0,01	391,69	112,32
Đường kính lỗ xốp mao quản trung bình (nm)	10,99	2,14	2,78
Tổng thể tích mao quản trung bình (cm ³ /g)	0,00003	0,2097	0,0781

Kết quả hấp phụ ion Ni(II)

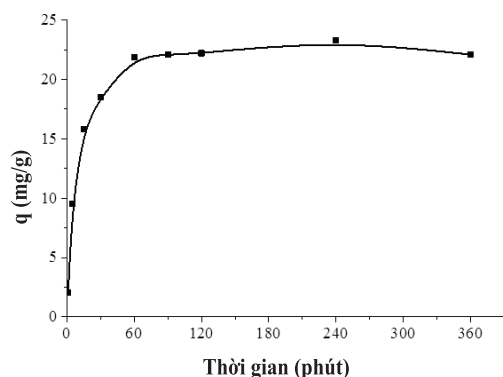
So sánh hiệu suất hấp phụ Ni(II) của các vật liệu CAB, AC và P-CAB: tiến hành so sánh hiệu suất hấp phụ của các vật liệu CAB, AC và P-CAB ở điều kiện nồng độ Ni(II) 100 mg/l, lượng chất hấp phụ 2 g/l, thời gian tiếp xúc 120 phút. Phân tích nồng độ Ni(II) sau khi hấp phụ, tính toán hiệu suất hấp phụ theo công thức (1). Hiệu suất hấp phụ Ni(II) của các vật liệu được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Hiệu suất hấp phụ Ni(II) trên các vật liệu khác nhau.

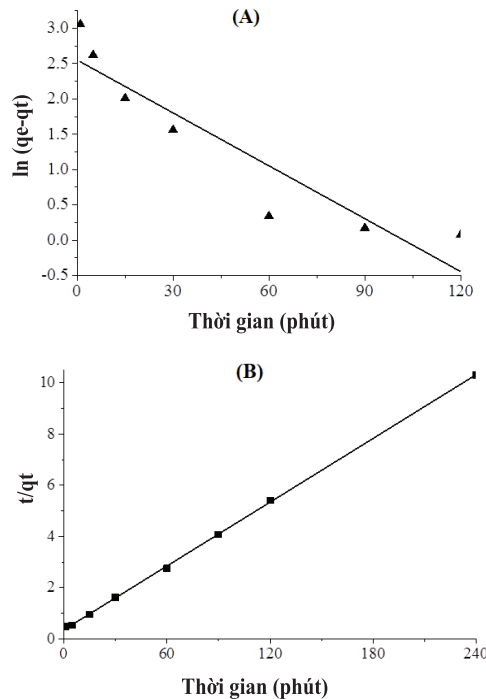
Kết quả cho thấy, P-CAB có hiệu suất hấp phụ cao nhất ~50%, AC có hiệu suất hấp phụ thấp nhất ~10%, CAB có hiệu suất hấp phụ ~30%. Như vậy, việc tạo độ xốp cho vật liệu đã cải thiện đáng kể hiệu suất hấp phụ Ni(II), mặc dù vật liệu kết hợp là AC có hiệu suất hấp phụ kim loại nặng kém. Tác nhân hấp phụ Ni(II) chủ yếu vẫn là các nhóm chức có trên bề mặt của alginate. Hiệu suất hấp phụ tăng cao có thể được giải thích là khi vật liệu có độ xốp cao đã giúp cho ion Ni(II) tiếp xúc nhanh và khuếch tán sâu vào trong cấu trúc của vật liệu, giúp việc bắt giữ ion Ni(II) vào trong vật liệu hiệu quả hơn.

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và động học hấp phụ: dung lượng hấp phụ ion Ni(II) được khảo sát tại pH 7, hàm lượng P-CAB là 2 g/l, nồng độ Ni(II) ban đầu là 100 mg/l, kết quả được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Dung lượng hấp phụ Ni(II) trên P-CAB theo thời gian tiếp xúc.

Kết quả ở hình 2 cho thấy, dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong khoảng thời gian từ 1 đến 60 phút, từ 2 lên 21 mg/g. Sau 60 phút, dung lượng hấp phụ gần như không tăng nữa, quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Các dữ liệu thực nghiệm được phân tích theo 2 mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (3) và 2 (4). Đồ thị và các tham số của phương trình động học được biểu diễn ở hình 3 và bảng 2. Kết quả cho thấy phương trình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp hơn để mô tả quá trình hấp phụ ion Ni(II) trên P-CAB bởi hệ số tương quan $R^2 \sim 1$ và dung lượng hấp phụ cân bằng $q_e \sim q_i$. Điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu trước của chúng tôi [21].

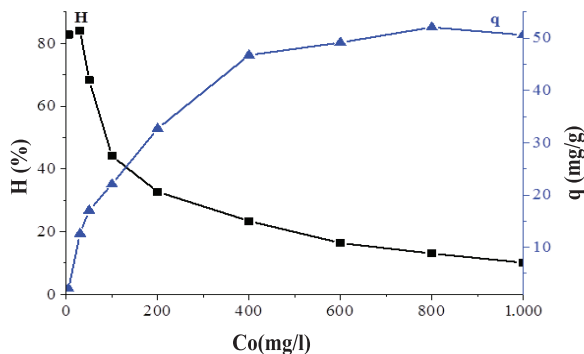


Hình 3. Động học hấp phụ Ni(II) bậc 1 (A) và 2 (B) trên P-CAB.

Bảng 2. Các tham số phương trình động học hấp phụ Ni(II) trên P-CAB.

q_{in} (mg/g)	Động học bậc nhất				Động học bậc 2		
	$k \times 10^2$ (phút ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2		$k \times 10^2$ (g/mg.phút)	q_e (mg/g)	R^2
23,28	2,49	12,81	0,8665		0,49	24,10	0,9997

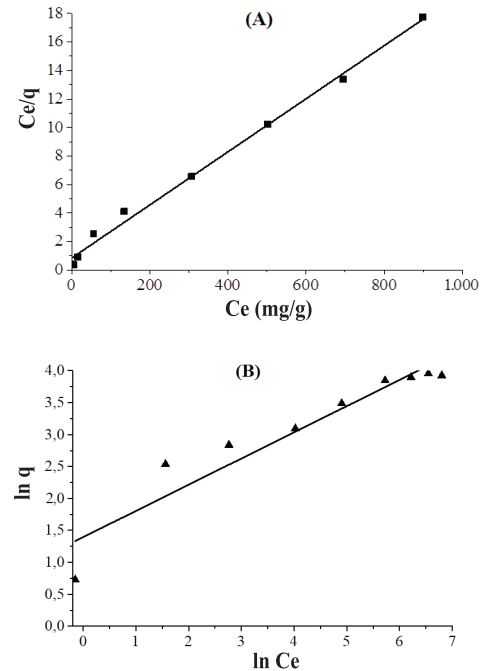
Ảnh hưởng của nồng độ Ni(II) ban đầu đến đẳng nhiệt hấp phụ: thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Ni(II) ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ được thực hiện với lượng chất hấp phụ là 2 g/l và pH 7. Nồng độ dung dịch Ni(II) ban đầu thay đổi từ 5 đến 1.000 mg/l. Kết quả biến thiên hiệu suất hấp phụ H và dung lượng hấp phụ q theo nồng độ Ni(II) được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ Ni(II) ban đầu đến khả năng hấp phụ.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, hiệu suất hấp phụ H giảm dần, dung lượng hấp phụ q tăng dần khi nồng độ Ni(II) ban đầu tăng. Khi nồng độ Ni(II) lớn hơn 400 mg/l thì q đạt cân bằng. Dữ liệu

thực nghiệm trên được sử dụng để phân tích theo 2 mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (5) và Freundlich (6). Dạng tuyến tính của 2 đường đẳng nhiệt hấp phụ được biểu diễn ở hình 5.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (A) và Freundlich (B).

Từ các đồ thị ở hình 5 có thể xác định được hệ số tương quan của phương trình hồi quy (R^2) và các thông số khác. Kết quả được trình bày ở bảng 3. Từ hằng số cân bằng hấp phụ K_L trong phương trình Langmuir có thể tính tham số R_L đối với mỗi nồng độ ban đầu C_0 của Ni(II). R_L phản ánh ái lực giữa ion Ni(II) với bề mặt của vật liệu, đặc trưng cho năng lượng của các tâm hấp phụ và liên quan đến nhiệt hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt không phù hợp khi $R_L > 1$; tuyến tính khi $R_L = 1$; phù hợp khi $0 < R_L < 1$ và không thuận nghịch khi $R_L = 0$.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Bảng 3. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Đẳng nhiệt Freundlich			Đẳng nhiệt Langmuir			
n	K_F	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L	R_L	R^2
2,44	4,0346	0,9064	53,76	0,0222	0,90-0,04	0,9943

Kết quả bảng 3 cho thấy, quá trình hấp phụ Ni(II) của P-CAB phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir (hệ số $R^2 > 0,99$). Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đạt 53,76 mg/g. Trong khoảng nồng độ khảo sát, R_L dao động trong khoảng 0-1, chứng tỏ quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi. So sánh với kết quả đã công bố trước của CAB [21], ta có thể thấy, dung lượng hấp phụ Ni(II) của P-CAB đã tăng gấp 8,3 lần (từ 6,48 lên 53,76 mg/g). Như vậy, việc tạo độ xốp cho alginate bằng cách kết hợp carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt đã giúp cải thiện đáng kể dung lượng hấp phụ Ni(II). Đồng thời, việc ứng dụng P-CAB vào thực tế cũng dễ dàng hơn bởi có thể áp dụng mô hình xử lý dạng cột.

Kết luận

Đã chế tạo thành công hạt P-CAB trên cơ sở alginate kết hợp với carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt SLS với diện tích bề mặt riêng đạt 160 m²/g, độ rộng mao quản là 2,78 nm. Quá trình hấp phụ Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ tĩnh cho thấy, dữ liệu thực nghiệm tuân theo mô hình động học hấp phụ bậc 2 và đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 53,76 mg/g tăng 8,3 lần so với hạt CAB không biến tính (6,48 mg/g).

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện trên cơ sở kinh phí từ đề tài khoa học và công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số VAST.03.05/21-22). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.A. Duy, D.V. Khuong (2013), "The status of species diversity of seaweeds in surveyed islands in Vietnam sea", *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, **13**(2), pp.105-115.
- [2] F. Veglio, A. Esposito, A.P. Reverberi (2002), "Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models", *Hydrometallurgy*, **65**, pp.43-57.
- [3] Tae Young Kim, Hyung Ju Jin, Seung Sik Park, Seung Jai Kim, Sung Young Cho (2008), "Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**, pp.714-719.
- [4] F.A. Abu Al-Rub, M.H. El-Naas, F. Benyahia, I. Ashour (2004), "Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells", *Process Biochemistry*, **39**, pp.1767-1773.
- [5] T.W. Tzu, T. Tsuritani, K. Sato (2013), "Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) toxic metal ions by alginate-bentonite", *Journal of Environmental Protection*, **4**, pp.51-55.
- [6] N. Mohammadi, H. Khani, V.K. Gupta, E. Amereh, S. Agarwal (2011), "Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material - kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, **362**, pp.457-462.
- [7] M.F. Nasr, S.M.A. El-Ola, A. Ramadan, A. Hashem (2006), "A comparative study between the adsorption behavior of activated carbon fiber and modified alginate - Basic dyes adsorption", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **45**, pp.335-340.
- [8] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhanga, J. Liu (2012), "The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads", *Chemical Engineering Journal*, **187**, pp.210-216.
- [9] A.F. Hassana, A.M. Abdel-Mohsen, Moustafa M.G. Fouda (2014), "Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption", *Carbohydrate Polymers*, **102**, pp.192-198.
- [10] A.F. Hassana, A.M. Abdel-Mohsen, H. Elhadidy (2014), "Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads", *International Journal of Biological Macromolecules*, **68**, pp.125-130.
- [11] M.A. Khan, W. Jung, O.H. Kwon, Y.M. Jung, K.J. Paeng, S.Y. Cho, B.H. Jeon (2014), "Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(6), pp.4353-4362.
- [12] Y. Ge, X. Cui, C. Liao, Z. Li (2017), "Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu(II) in water: batch and column studies", *Chemical Engineering Journal*, **311**, pp.126-134.
- [13] P. Parekh, A. Parmar, S. Chavda, P. Bahadur (2011), "Modified calcium alginate beads with sodium dodecyl sulfate and clay as adsorbent for removal of methylene blue", *Journal of Dispersion Science and Technology*, **32**, pp.1377-1387.
- [14] T.Y. Kim, H.J. Jin, S.S. Park, S.J. Kim, S.Y. Cho (2008), "Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**(6), pp.714-719.
- [15] B. Wang, B. Gao, A. Zimmerman, X. Lee (2018), "Impregnation of multiwall carbon nanotubes in alginate beads dramatically enhances their adsorptive ability to aqueous methylene blue", *Chemical Engineering Research and Design*, **133**, pp.235-242.
- [16] X. Lv, Y. Zhang, W. Fu, J. Cao, J. Zhang, H. Ma, G. Jiang (2017), "Zero-valent iron nanoparticles embedded into reduced graphene oxide-alginate beads for efficient chromium (VI) removal", *Journal of Colloid and Interface Science*, **506**, pp.633-643.
- [17] I. Nită, M. Iorgulescu, M.F. Spiroiu, M. Ghiurea, C. Petuc, O. Cintează (2007), "The adsorption of heavy ions on porous calcium alginate microparticles", *Analele Universității din București - Chimie, Anul XVI (serie nouă)*, **1**, pp.59-67.
- [18] S. Peretz, M.F. Spiroiu, D.F. Anghel, D. Bala, C. Stoian, G. Zgherea (2014), "Preparation of porous calcium alginate beads and their use for adsorption of O-nitrophenol from aqueous solutions", *Series in Micro and Nanoengineering*, **22**, pp.123-136.
- [19] R.R. Mallepally, I. Bernard, M.A. Marin, K.R. Ward, M.A. McHugh (2013), "Superabsorbent alginate aerogels", *J. of Supercritical Fluids*, **79**, pp.202-208.
- [20] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah (2016), "Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: a review", *J. Environ. Manage.*, **179**, pp.1-20.
- [21] V.X. Minh, K.T.T. Dung, P.T. Lan, L.T.M. Hanh, N.T. Dung (2020), "Study on Ni(II) adsorption by calcium alginate beads", *Vietnam J. Chem.*, **58**(3), pp.358-363.