KHẢO SÁT KHẢ NĂNG XỬ LÝ KIM LOẠI Zn(II) TỪ THAN MẮC CA ĐƯỢC HOẠT TÍNH TỪ K₂CO₃ KẾT HỢP VỚI Fe⁰

Trần Thị Phương Linh⁽¹⁾, Cao Văn Mỹ Như⁽¹⁾, Quách Vân An⁽¹⁾, Nguyễn Vũ Duy Khang⁽²⁾, Nguyễn Thanh Quang⁽¹⁾, Nguyễn Đức Đạt Đức⁽³⁾, Đào Minh Trung⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một; (2) Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;
(3) Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ chí Minh
Ngày nhận bài 20/08/2020; Ngày gửi phản biện 22/08/2020; Chấp nhận đăng 28/10/2020
Liên hệ email: trungdm@tdmu.edu.vn

https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2020.06.094

Tóm tắt

Hiện nay, ứng dụng vật liệu trong xử lý nước và nước thải ngày càng được chú trọng, trong đó sử dụng các loại phụ phẩm trong sản xuất công nghiệp, làm nguồn vật liệu chế xử lý nước thải ngày càng được chú trọng. Qua đó, ứng dụng than mắc ca xử lý kim loại nặng trong nước được tiến hành khảo sát khả năng xử lý kim loại Zn(II) từ than mắc ca được hoạt tính từ K_2CO_3 kết hợp với Fe^0 . Kết quả khảo sát cho thấy khả năng hấp phụ nước thải chứa kim loại Zn(II) tại điều kiện tối ưu pH = 4,5 với liều lượng thích hợp 1.4 (g/L) trong 80 phút hiệu suất đạt 89,78%. Kết quả nghiên cứu cho thấy Nano than mắc ca hoạt tính kết hợp nZVI hấp phụ ion Zn(II) trong nước, qua đó nghiên cứu có thể triển khai ứng dụng vào quy trình hóa lý trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải.

Từ khóa: nano than hoạt tính, K2CO3, vỏ hạt mắc ca, FTIR, hấp phụ, kim loại Zn(II)

Abstract

Zn METAL PROCESSING (II) SURVEY FROM ACTIVATED CARBON FROM K2CO3 IN COMBINATION WITH FE^{0}

Currently, the application of materials in water and wastewater treatment is increasingly focused, in which the use of by-products in industrial production, as a source of wastewater treatment materials is increasingly focused. Thereby, the application of macca coal for heavy metal treatment in the country was conducted a survey on the ability to process Zn(II) metal from activated carbon from K_2CO_3 in combination with Fe0. The survey results showed that the absorption of wastewater containing Zn(II) metals at optimal pH conditions = 4.5 with an appropriate dosage of 1.4 (g/L) in 80 minutes of performance reached 89.78 %. The results of the study showed that nano-activated carbon combined with nZVI additive ion Zn(II) in the country, through which research can be applied to the chemical process in water treatment and wastewater treatment techniques.

1. Giới thiệu

Hiện nay, vấn đề môi trường nước rất quan tâm vào việc thải các kim loại nặng, điều đó ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng nguồn nước mặt và nhu cầu cấp nước sinh hoạt. Các ion kim loại xuất hiện trong các dòng nước chủ yếu bằng các hoạt động công nghiệp khác nhau như mạ kim loại, pin, khai thác, công nghiệp giấy. Sự hiện diện của kim loại nặng trong nước mặt có thể tích tụ trong chuỗi thức ăn nguy hiểm đến sức khỏe sinh vật, con người gây ra một số bệnh rối loạn vì không phân hủy sinh học [1]. Do đó, giảm nồng độ các kim loại đến ngưỡng giới hạn chấp nhận rất cần thiết.

Kẽm, kim loại được sử dụng trong nghiên cứu này. Kim loại Zn(II) ở dạng vô cơ đặc biệt ở trạng thái oxi hóa +2 được tìm thấy từ quá trình snr xuất hợp kim, xúc tác hóa học, chất ổn định, nhựa nhiệt dẻo và pin [2]. Giới hạn cho phép (mg/L) đối với Zn(II) do Central Pollution Control Board (CPCB) đưa ra lần lượt là 2 và 5 (mg/L) [3] [4]. Trong nước uống, Cục Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ đưa ra ngưỡng cho phép là 0,01 – 5 (mg/L) [4] [5]. Theo tiêu chuẩn WHO, 5 (mg/L) mức ô nhiễm tối đa đối với Zn(II) trong nước thải [6]. Nhìn chung, một số kỹ thuật khác nhau được sử dụng loại bỏ Zn(II) khỏi dung dịch nước có hiệu suất như phương pháp keo tụ tạo bông, phương pháp tuyển nổi, trao đổi ion, thẩm thấu ngược...[7-10]. Thay vào đó, những kỹ thuật này mắc phải số điểm yếu nhất định như loại bỏ kim loại không hoàn toàn, yêu cầu sử dụng hóa chất trong quá trình vận hành hệ thống [11-12]. Đối với phương pháp kết tủa, việc loại bỏ tạo ra lượng bùn lớn phải được xử lý và thải bỏ với chi phí cao [13]. Phương pháp trao đổi ion và thẩm thấu ngược đạt hiệu quả tốt song đó chi phí vận hành, bảo trì cao vì vậy ít được phổ biến rông rãi đối với các loại nước thải công nghiệp [14]. Xem xét về kinh tế chi phí trên, những nghiên cứu gần đây tập trung vào việc phát triển phương pháp thay thế khác phù hợp với mục đích doanh nghiệp về mặt kinh tế.

Các hạt nZVI có diện tích bề mặt cao và khả năng phản ứng với các chất gây ô nhiễm đem thách thức về kỹ thuật liên quan vì chúng có khả năng oxy hóa trong môi trường không khí [49]. Bề mặt nZVI cần được bảo quản [50]. Việc tăng cường tính ổn định và khả năng tái sử dụng rất quan trọng với nZVI [51]. Ngoài ra, khi lơ lửng trong pha nước các hạt nZVI có xu hướng đông tụ nhanh chóng do sự chi phối của lực hấp dẫn như lực từ, điều này làm giảm khả năng phản ứng của nZVI [51]. Tốn thời gian và gây khó khăn cho sự giải hấp [52]. Nhiều cuộc khảo sát giải quyết vấn đề này. Kết hợp kim loại Pd, Pt, Ag hoặc Ni xúc tác lên bề mặt nZVI cho thấy khả năng loại bỏ kim loại tăng lên [49]. Phương pháp phổ biến khác cung cấp chất ổn định Fe3O4 [53], tinh bột [54], Chitosan [52], vỏ cam [52], chất hoạt động bề mặt và Polyme [49]. Phát triển kết hợp các vật liệu xốp như Carbon [55-56], Zeolite [57], nhựa thông [52], Montmorillonite [58], Bentonite [59] nâng cao hiệu quả và tách vật liệu khỏi nước đơn giản hơn [46]. Than hoạt tính kích thước nano có đặc tính thích hợp như độ bền cơ học, cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, chi phí thấp và có sẵn nguồn nguyên liệu [60] thích hợp kết hợp nZVI.

Mục tiêu nghiên cứu là sự kết hợp giữa nano than mắc ca được hoạt hóa từ K_2CO_3 và sắt hóa trị 0 (nZVI), khảo sát khả năng hấp phụ kim loại Zn(II) khỏi nước qua phương pháp đo phổ AAS.

2. Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm

2.1. Vật liệu và thiết bị nghiên cứu

– Dung dịch gốc ${\rm Zn}^{2+}$ với nồng đồ gốc 25ppm xuất xứ Trung Quốc.

NaOH 1N (Trung Quốc), HCl 1N (Trung Quốc), HNO3 (Trung Quốc),
 FeSO₄.7H₂O (Trung Quốc), FeCl3.6H₂O (Trung Quốc), NaOH 5M (Trung Quốc), NaHB4 (Trung Quốc). Tất cả hóa chất được sử dụng trực tiếp sau mua không qua tinh chế.

 Hạt mắc ca được lấy tại thôn 7, xóm 2, xã An Lộc, huyện Bảo Lâm, tỉnh Lâm Đồng, Việt Nam.

– Tů sấy 250oC/Ecocell L111,MMM – Đức, máy lắc ly tâm tròn SK-O330-Pro, Cân phân tích/PA214C Ohaus-Mỹ, Máy đo pH/ Mettler Tolode, Máy khuấy từ gia nhiệt/C-MAG HS4, IKA – Đức, Burrette, Máy quang phổ hấp thu nguyên tử AAS ContrAA800D – Đức.

2.2. Thực nghiệm

- *Thí nghiệm 1*: Điều chế Nano than Maccadamia hoạt tính K₂CO₃ từ tính [61-65].
- Thí nghiệm 2: Tổng hợp nZVI trên nền than Maccadamia từ tính [66-72].
- *Thí nghiệm 3*: Khảo sát khả năng xử lý Zn(II) của nZVI tổng hợp trên nền nano than hoạt tính Maccadamia K₂CO₃



Hình 1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm

Ånh hưởng của pH dung dịch: Khảo sát pH 2;2.5;3;3.5;4;4.5;5 [50] (nồng độ 25ppm, thể tích 50ml, liều lượng cố định 0.3g/L, thời gian cố định 60 phút). Sau khi đo ta sẽ xác định được pH tối ưu cho dung dịch. Mỗi thí nghiệm lặp 3 lần.

Ånh hưởng của liều lượng than sinh học AC/nZVI: 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.6; 1.8; 2.0 g/L [73] (nồng độ 25 ppm, thể tích 50ml, pH tối ưu là 4 được khảo sát ở thí nghiệm trước, thời gian cố định 60 phút). Sau khi đo, ta sẽ xác định được liều lượng tối ưu cho liều lượng than AC/nZVI. Mỗi thí nghiệm của khảo sát lặp lại 3 lần.

Ånh hưởng của thời gian hấp phụ tối ưu của vật liệu than sinh học: khảo sát khoảng thời gian 0; 20; 40; 60; 80; 100; 120 phút [60] (nồng độ 25ppm, thể tích 50 ml, pH tối ưu là 4, liều lượng tối ưu đạt 1.4 g/l). Sau khi đo ta khảo sát được khoảng thời gian hấp phụ tối ưu của vật liệu than sinh học. Lặp lại 3 lần cho thí nghiệm khảo sát thời gian.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả phổ FR-IR vật liệu than sinh học AC/nZVI

Hình 2 thể hiện rõ các đặc tính hình thái hóa học của vật liêu than sinh học AC/nZVI được sử dụng phương pháp quét phổ một chùm tia dãy sóng 4000 - 400 cm⁻¹ trên trục X và % truyền trục Y [72-73]. Có mặt của các liên kết đơn NH, CH và OH ở vùng đầu tiên, liên kết ba ở vùng thứ hai, liên kết đôi C = O, C = N, C = C ở vùng thứ ba và sư đa dang liên kết đơn ở vùng thứ tư được quan sát cho thấy moi vùng tượng tư với sư hấp phu các phân tử nước, hydroxyl, amin, cacbonyl, nhóm chức hóa học amit [75]. Thực tế hơn là xuất hiện các peak 462.61 đến 703.039 cm-1 cho thấy đại diện của nhóm chức C = C giải thích rằng hàm lượng C tăng trong vật liệu than sinh học [76]. Với nghiên cứu khác, các dãy trong khoảng trên có sự hiện diện S – O trong nhóm Sulphonate có đặc tính Axit manh cho phép chất hấp phu khả năng loại bỏ các ion kim loại [41]. Khoảng peak 900 – 1021 cm-1 thể hiện C – O và Peak 1228 cm-1 chứa nhóm C – H của CH₂ và CH₃ [77]. Các peak dao động rõ ràng cực đại ở bước sóng 3696 cm-1 liên quan đến O-H trong phân tử H2O và Polyphenol chiết xuất trong thành phần vỏ hat mắc ca như môt trong khử trong quá trình tổng hợp vật liệu nano [78]. Các kết quả cho thấy việc tổng hợp AC/nZVI tao ra những thay đổi đáng kể cho thành phần hóa học cơ bản của than sinh học ban đầu, các peak 3200-3600 cm-1 sự hấp phụ hiện diện Hydroxyl [79]. Các peak trong khoảng 2757 – 2922 cm-1 của nhóm CH2 bi suy yếu trong phổ của vật liêu AC/nZVI [80]. Peak 1569 cm-1 kéo dài tương ứng với nhóm NH [81]. Các đỉnh Amide thuộc các dãy Protein và vị trí đỉnh đã bị thay đổi khi tổng hợp nZVI. Cuối cùng, sự hiện diện hàm lượng Cellulose co và các Axit Amin, Axit béo trong thành phần vỏ hạt, nZVI có thể được bảo vê khỏi quá trình oxy hóa bởi không khí bằng ổn định thông qua hoat đông của Axit Amin, Axit béo (-NH, - SH, - COOH) [79].



Hình 2. Kết quả phân tích phổ FT-IR vật liệu AC/nZVI

3.2. Kết quả khảo sát hấp phụ Zn^{2+} bằng than sinh học AC/nZVI

Ånh hưởng của pH dung dịch đến vật liệu AC/nZVI: Ånh hưởng của pH dung dịch được xem là tham số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng loại bỏ chất gây ô nhiễm cũng như ảnh hưởng lên chất hấp phụ. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH dung dịch Zn2+ đến sự hấp phụ của than sinh học AC/nZVI theo hình 3 cho thấy hiệu suất xử lý đạt cao nhất (87%) tại pH = 4 với khoảng pH dao động từ 2 - 5 [50]. Ở pH = 2 cho thấy hiệu suất đạt thấp nhất (4%). Theo hình 6, dung lượng hấp phụ tại khoảng pH 2 - 5 [50] đạt mức cao nhất 21,09 Mg/g tại pH = 4 thấp nhất tại pH = 2 với mức hấp phụ 7,08 Mg/g. Có thể thấy khảo sát dung lượng hấp phụ cho thấy khoảng pH = 4,5 trở đi đạt mức bão hòa và có thể giảm đi mức hấp phụ của vật liệu. Qua điều trên, ta có thể kết luận khoảng giá trị pH = 4 là mức tối ưu của dụng dịch ảnh hưởng lên quá trình hấp phụ của vật liệu than sinh học AC/nZVI.



Hình 3. Hiệu suất khảo sát pH của dung dịch ảnh hưởng



Hình 4. Dung lượng hấp phụ khảo sát pH ảnh hưởng của dung dịch

3.3. Kết quả khảo sát liều lượng than AC/nZVI cho quá trình hấp phụ

Liều lượng hỗn hợp than AC/nZVI là khảo sát thiết yếu cần thiết trong nghiên cứu hấp phụ chất ô nhiễm vì nó quyết định hiệu suất xử lý đối với nồng độ kim loại Zn(II) nhất định. Hấp phụ hiệu quả của vật liệu nghiên cứu được đánh giá thông qua khảo sát tối ưu liều lượng than được biểu thị ở hình 5 và hình 6. Lựa chọn khoảng liều lượng than hấp phụ 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.6; 1.8; 2.0 g/L [73] cho được hiệu suất tối ưu cao nhất 88.87% mức liều lượng 1.4 g/L và hấp phụ đạt hiệu suất thấp nhất ở hiệu suất 33.99% tại lượng than là 0.2 g/L theo hình 7. Xét về dung lượng hấp phụ của vật liệu, có thể thấy biểu đồ đạt mức hấp phụ cao nhất ở liều lượng 1.4 g/L là 21.35 mg/G theo hình 8. Tổng hợp nhận thấy rằng hiệu suất xử lý cao thì dung lượng hấp phụ càng cao. Nhìn chung, ở liều lượng vật liệu thấp, giá trị dung lượng kim loại cao có thể giải thích rằng nếu so với đặc tính số lượng về liên kết hóa học và vị trí hoạt động bề mặt thấp hơn tạo điều kiện có lợi cho việc gia tăng nồng độ ô nhiễm [50] [43]. Như vậy, khi liều lượng tăng lên số lượng lượng kim loại nặng gây ô nhiễm [50] [43].



Hình 5. Hiệu suất khảo sát liều lượng than (g/L) ảnh hưởng quá trình hấp phụ



Hình 6. Giá trị dung lượng hấp phụ (Mg/g) khảo sát liều lượng than (g/L)

3.4. Kết quả khảo sát thời gian vật liệu than sinh học AC/nZVI thích hợp quá trình hấp phụ

Cuối cùng, có thể kết luận được nghiên cứu này qua khảo sát thời gian vật liệu nghiên cứu AC/nZVI thích hợp quá trình hấp phụ. Hình 7 minh họa rằng hiệu suất xử lý của kháo sát thời gian tối ưu được lựa chọn khoảng từ 0; 20; 40; 60; 80; 100; 120 phút [60] cho kết quả tại thời gian 80 phút hiệu suất xử lý cao nhất đạt 89.78% . Thời gian của quá trình hấp phụ Zn(II) được tìm thấy giá trị dung lượng hấp phụ tối ưu là 21.89 (mg/G) tại giá trị thời gian 80 phút. Ở thời gian tiếp xúc sau 80 phút nhìn nhận được điều kiện bão hòa tại khoảng thời gian 80 đến 120 phút, có thể có xu hướng giảm dần theo thời gian. Điều đó có thể giải thích qua hai điều [50]. Điều đầu tiên, các giá trị dung lượng kim loại tăng nhanh vì đặc tính đặc điểm của nhóm chức tự do bề mặt trên vật liệu, quá trình loại bỏ trở nên chậm hoặc giảm dần thấp đi [44] [50]. Thứ hai, sự bão hòa của bề mặt tổ hợp nano với ion kim loại bị hấp phụ diễn ra [44] [50].



Hình 7. Hiệu suất xử lý quá trình khảo sát thời gian tối ưu (phút)



Hình 8. Giá trị dung lượng hấp phụ (mg/G) kim loại khảo sát thời gian (phút) tối ưu

4. Kết luận

Kết quả cuối cùng cho nhận thấy rằng vật liệu than sinh học AC/nZVI từ vỏ hạt mắc ca là loại phế phẩm nông nghiệp hiện nay bằng phương pháp hóa học đem lại hiệu quả với điều kiện hấp phụ kim loại Zn(II) tối đa đạt 21.89 mg/g tại ba yếu tố khảo sát tại pH = 4.5, thời gian tối ưu 80 phút và liều lượng tối ưu 1.4 g/L. Cơ chế hấp phụ của kim loại Zn(II) còn thông qua các kiểm chứng về mặt hóa học cũng như đặc điểm vật lý qua các phép đo phân tích phổ FT-IR cho thấy khả năng loại bỏ kim loại ra khỏi dung dịch nước trong quá trình lọc nước, triển vọng xử lý nước thải cho các ngành công nghiệp nhiễm ion kim loại. Nghiên cứu vật liệu có khả năng ứng dụng vào kỹ thuật môi trường xử lý nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Kumar, Jitendra, Chandrajit Balomajumder, and Prejit Mondal (2011). "Application of Agro-Based Biomasses for Zinc Removal from Wastewater–A Review". *CLEAN–Soil, Air, Water*, 39.7: 641-652.
- [2] Mishra, P. C., and R. K. Patel (2009). "Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents". *Journal of Hazardous Materials*, 168.1: 319-325.
- [3] Central Pollution Control Board CPCB (1995). General guidelines for discharge of effluents. Inland surface water.
- [4] Naiya, Tarun Kumar, et al (2009). "Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal*, 148.1: 68-79
- [5] World Health Organisation (2004). Guidelines for Drinking-Water Quality. World Health Organisation.
- [6] Esalah, Jamaleddin O., Martin E. Weber, and Juan H. Vera (2000). "Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium Di-(n-octyl) phosphinate". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78.5: 948-954.

- [7] Zouboulis, A. I., et al. (1997). "Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. II. Flotation studies". *Separation Science and Technology*, 32.10: 1755-1767.
- [8] Ravindran, Varadarajan, et al. (1999). "Modeling the sorption of toxic metals on chelant-impregnated adsorbent". *AIChE journal*, 45.5: 1135-1146.
- [9] Canet, L., M. Ilpide, and P. Seta (2002). "Efficient facilitated transport of lead, cadmium, zinc, and silver across a flat-sheet-supported liquid membrane mediated by lasalocid A". *Separation Science and Technology*, 37.8: 1851-1860.
- [10] Febrianto, Jonathan, et al. (2009). "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies". *Journal of hazardous materials*, 162.2-3: 616-645.
- [11] Satapathy, D., Natarajan, G.S. (2006). Potassium bromate modification of the granular activated carbon and its effect on nickel adsorption. *Adsorption*, 12: 147–154.
- [12] Kandah, Munther Issa (2004). "Zinc and cadmium adsorption on low-grade phosphate". *Separation and Purification Technology*, 35.1: 61-70.
- [13] Yiacoumi, Sotira, and Chi Tien (2013). *Kinetics of metal ion adsorption from aqueous solutions: models, algorithms, and applications*. Springer Science & Business Media.
- [14] Rios, J. V., et al. (1999) "Investigation of metal ion binding by agricultural byproducts". *Proceedings of the International Conference on Hazardous Waste Research*, vol. 125.
- [15] Bencheikh-lehocine, M., et al. (2003) "Study and identification of retention process of heavy metals by adsorption on agricultural byproducts". *Engineering in life sciences*, 3.9: 351-360.
- [16] Gherbi, N., et al. (2004). "Study of the retention phenomena of copper II by calcinated wheat by-products". *Desalination*, 166: 363-369.
- [17] Wang, Chuan-Bao, and Wei-xian Zhang (1997). "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs". *Environmental science and technology*, 31.7: 2154-2156.
- [18] Mahmoud, Mohamed E., et al. (2016) "Synthesis and surface protection of nano zerovalent iron (NZVI) with 3-aminopropyltrimethoxysilane for water remediation of cobalt and zinc and their radioactive isotopes". *RSC advances*, 6.70: 66242-66251.
- [19] Zahoor, Muhammad, and Farhat Ali Khan (2018). "Adsorption of aflatoxin B1 on magnetic carbon nanocomposites prepared from bagasse". *Arabian journal of chemistry*, 11.5 (2018): 729-738.
- [20] Gulfam, Naila, et al. "Development of highly porous carbon nanocomposites derived from coconut shell and its in vitro efficacy of ochratoxin A detoxification". *Desalin. Water Treat.* 105 (2018): 216-225.
- [21] Rahman, Muneeb Ur, Muhammad Zahoor, and Bakhtiar Ahmad. "Removal of heavy metals from water by carbon nanocomposites prepared from melon wastes". *Desalin. Water Treat.* 75 (2017): 158-173.
- [22] Muneeb Ur Rahman Khattak, Muhammad, et al. (2016). "Removal of heavy metals from drinking water by magnetic carbon nanostructures prepared from biomass". *Journal of Nanomaterials*, vol 2017. DOI 10.1155/2017/5670371.
- [23] Zahoor, Muhammad (2014). "Magnetic adsorbent used in combination with ultrafiltration membrane for the removal of surfactants from water". *Desalination and Water Treatment*, 52.16-18: 3104-3114.

- [24] Kakavandi, Babak, et al. (2016). "Simultaneous adsorption of lead and aniline onto magnetically recoverable carbon: Optimization, modeling and mechanism". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91.12: 3000-3010.
- [25] Babaei, Ali Akbar, et al. (2017). "Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@ C)". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56: 163-174.
- [26] Azari, Ali, et al. (2017). "Magnetic adsorption separation process: an alternative method of mercury extracting from aqueous solution using modified chitosan coated Fe3O4 nanocomposites". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92.1: 188-200.
- [27] Crane, R. A., and T. B. Scott. (2012). "Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology". *Journal of hazardous materials*, 211: 112-125.
- [28] Schrick, Bettina, et al. (2004). "Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater". *Chemistry of Materials*, 16.11: 2187-2193.
- [29] Celebi, Oguzhan, et al. (2007). "A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba2+ ions on nanoparticles of zero-valent iron". *Journal of Hazardous Materials*, 148.3: 761-767.
- [30] Dhiman, Pooja, et al. (2017). "Nano FexZn1– xO as a tuneable and efficient photocatalyst for solar powered degradation of bisphenol A from aqueous environment". *Journal of Cleaner Production*, 165: 1542-1556.
- [31] Wilson, J. L., et al. (2004). "Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles". *Journal of Applied Physics*, 95.3: 1439-1443.
- [32] Guo, Zhanhu, et al. (2010). "Effects of iron oxide nanoparticles on polyvinyl alcohol: interfacial layer and bulk nanocomposites thin film". *Journal of Nanoparticle Research*, 12.7: 2415-2426.
- [33] Crane, Richard A., Michelle Dickinson, and Thomas B. Scott (2015). "Nanoscale zerovalent iron particles for the remediation of plutonium and uranium contaminated solutions". *Chemical Engineering Journal*, 262: 319-325.
- [34] Yan, Weile, et al. (2010). "Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water". *Journal of Contaminant Hydrology*, 118.3-4: 96-104.
- [35] Akbari, A., and F. Mohamadzadeh (2012). "New method of synthesis of stable zero valent iron nanoparticles (nZVI) by chelating agent diethylene triamine penta acetic acid (DTPA) and removal of radioactive uranium from ground water by using iron nanoparticle". *Journal of Nanostructures*, 2.2: 175-181.
- [36] Fischer, Michael (2016). "Interaction of water with (silico) aluminophosphate zeotypes: a comparative investigation using dispersion-corrected DFT". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18.23: 15738-15750.
- [37] Wang, Qiliang, Sanghyup Lee, and Heechul Choi (2010). "Aging study on the structure of Fe0-nanoparticles: stabilization, characterization, and reactivity". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114.5: 2027-2033.
- [38] Aly, Zaynab, et al. (2014). "Removal of aluminium from aqueous solutions using PANbased adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies". *Environmental Science and Pollution Research*, 21.5: 3972-3986.

- [39] Ho, Yuh-Shan (20060. "Review of second-order models for adsorption systems". *Journal of hazardous materials*, 136.3: 681-689.
- [40] Naushad, Mu, et al. (2016). "Adsorption of rose Bengal dye from aqueous solution by amberlite Ira-938 resin: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies". *Desalination and water treatment*, 57.29: 13527-13533.
- [41] Chen, Wei-Fang, et al. (2016). "Stabilization of heavy metals in contaminated river sediment by nanozero-valent iron/activated carbon composite". *Journal of Environmental Engineering*, 142.12: 04016068.
- [42] Mahmoud, Mohamed E., et al. (2019). "Environmental water remediation using covalently functionalized zerovalent iron nanocomposites with 2-pyridinecarboxaldehyde via 3-aminopropyltrimethoxysilane and ethylenediamine". *Separation Science and Technology*, 54.7: 1125-1140.
- [43] Mahmoud, Mohamed E., et al. (2017). "Encapsulation of nano zerovalent iron with ethylenediamine and diethylenetriamine for removing cobalt and zinc and their radionuclides from water". *Journal of environmental chemical engineering*, 5.5: 5157-5168.
- [44] Nurmi, James T., et al. (2005). "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics". *Environmental science & technology*, 39.5: 1221-1230.
- [45] Zhang, Wei-xian (2003). "Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview". *Journal of nanoparticle Research*, 5.3-4: 323-332. DOI 10.1023/A:1025520116015.
- [46] Kanel, Sushil Raj, Jean-Mark Greneche, and Heechul Choi (2006). "Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material". *Environmental science & technology*, 40.6: 2045-2050.
- [47] Joo, Sung Hee, et al. (2005). "Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron". *Environmental science & technology*, 39.5: 1263-1268.
- [48] Lv, Xiaoshu, et al. (2011). "Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zerovalent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes". *Chemosphere*, 85.7: 1204-1209.
- [49] Mahmoud, Mohamed E., et al. (2019). "Removal of radioactive cobalt/zinc and some heavy metals from water using diethylenetriamine/2-pyridinecarboxaldehyde supported on NZVI". *Microchemical Journal*, 145: 1102-1111.
- [50] Long, Tao, and C. Andrew Ramsburg (2011). "Encapsulation of nZVI particles using a Gum Arabic stabilized oil-in-water emulsion". *Journal of Hazardous materials*, 189.3801-808.
- [51] López-Téllez, Gustavo, et al. (2011). "Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith". *Chemical engineering journal*, 173.2: 480-485.
- [52] Wu, Yanjun, et al. (2009). "Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe3O4-stabilized Fe0 nanoparticles". *Journal of Hazardous materials*, 172.2-3: 1640-1645.
- [53] Alidokht, L., et al. (2011). "Reductive removal of Cr (VI) by starch-stabilized Fe0 nanoparticles in aqueous solution". *Desalination*, 270.1-3: 105-110.
- [54] Hoch, Laura B., et al. (2008). "Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zerovalent iron particles for the remediation of hexavalent chromium". *Environmental science & technology*, 42.7: 2600-2605.

- [55] Sun, Yifei, et al. (2006). "Kinetics on the decomposition of polychlorinated biphenyls with activated carbon-supported iron". *Chemosphere*, 65.2: 183-189.
- [56] Li, Zhaohui, et al. (1999). "Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron". *Environmental Science and Technology*, 33.23: 4326-4330.
- [57] Yuan, Peng, et al. (2009). "Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions". *Journal of hazardous materials*, 166.2-3: 821-829.
- [58] Shi, Li-na, Xin Zhang, and Zu-liang Chen (2011). "Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron". *Water research*, 45.2: 886-892.
- [59] Xu, Chun-Hua, et al. (2014). "Fast and highly efficient removal of chromate from aqueous solution using nanoscale zero-valent iron/activated carbon (NZVI/AC)". *Water, Air, & Soil Pollution,* 225.2: 1845.
- [60] Mortazavian, Soroosh, et al. (2018). "Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: Material characterizations and kinetic studies". *Chemical Engineering Journal*, 353: 781-795.
- [61] Oliveira, Luiz CA, et al. (2002). "Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water". *Carbon*, 40.12: 2177-2183.
- [62] Castro, Cinthia S., et al. (2009). "Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium". *Journal of Hazardous Materials*, 164.2-3: 609-614.
- [63] Šafařík, Ivo, Konstanca Nymburská, and Mirka Šafaříková (1997). "Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal". Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 69.1: 1-4.
- [64] Han, Zhantao, et al. (2015). "Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars". *Water research*, 70: 394-403.
- [65] Tseng, Hui-Hsin, Jhih-Gang Su, and Chenju Liang (2011). "Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene". *Journal of hazardous materials*, 192.2: 500-506.
- [66] ZHANG, Huan, et al. (2006). "Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16: s345-s349.
- [67] Zhang, Wei-xian, and Daniel W. Elliott (2006). "Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation". *Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques*, 16.2: 7-21.
- [68] Stefaniuk, Magdalena, Patryk Oleszczuk, and Yong Sik Ok (2016). "Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications". *Chemical Engineering Journal*, 287: 618-632.
- [69] Khalil, Ahmed ME, et al. (2017). "Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water". *Chemical Engineering Journal*, 309: 349-365.

- [70] Zarime, Nur Aishah, Wan Zuhairi Wan Yaacob, and Habibah Jamil (2019). "Decolourization of Anionic Dye by Activated Carbon-supported Nano-zero Valent Iron (nzvi)". *Chemical Engineering Transactions*, 73: 85-90.
- [71] Wang, Wei, et al. "Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal". *Chemosphere* 65.8 (2006): 1396-1404.
- [72] Dao, Minh Trung, et al. (2020). "Toxic Metal Adsorption from Aqueous Solution by Activated Biochars Produced from Macadamia Nutshell Waste". *Sustainability*, 12.19: 7909.
- [73] Badruddoza, A. Z. M., et al. (2011). "Carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies". *Journal of hazardous materials*, 185.2-3: 1177-1186.
- [74] Kumar, Ponnusamy Senthil, Sunita J. Varjani, and Subburaj Suganya (2018). "Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: kinetic and isotherm modelling". *Bioresource technology*, 250: 716-722.
- [75] Martins, Alessandro C., et al. (2015). "Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies". *Chemical Engineering Journal*, 260: 291-299.
- [76] Seyedi, Maryam Sadat, et al. (2020). "Synthesis and characterization of activated carbon@ zerovalent iron–nickel nanoadsorbent for highly efficient removal of Reactive Orange 16 from aqueous sample: experimental design, kinetic, isotherm and thermodynamic studies". *Research on Chemical Intermediates*, 46.3: 1645-1662.
- [77] Ali, Imran, et al. (2020). "Green preparation of activated carbon from pomegranate peel coated with zero-valent iron nanoparticles (nZVI) and isotherm and kinetic studies of amoxicillin removal in water". *Environmental Science and Pollution Research*, 2020: 1-12.
- [78] Arshadi, M., et al. (2017). "Nano modification of NZVI with an aquatic plant Azolla filiculoides to remove Pb (II) and Hg (II) from water: Aging time and mechanism study". *Journal of Colloid and Interface Science*, 486: 296-308.
- [79] Arshadi, M., et al. (2014). "Nanoscale zero-valent iron (NZVI) supported on sineguelas waste for Pb (II) removal from aqueous solution: kinetics, thermodynamic and mechanism". *Journal of colloid and interface science*, 426: 241-251.
- [80] Saleh, Tawfik A., et al. (2018). "Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon". *Journal of Cleaner Production*, 182: 960-968.