

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Pb(II) TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU CARBON SULFO HÓA TỪ MÙN CƯA

STUDY ON THE ADSORPTION OF Pb(II) IN AQUEOUS SOLUTION WITH MATERIAL BASED ON SULFONATED CARBON FROM SAWDUST

Nguyễn Mạnh Hà,<sup>1,\*</sup> Mai Ngọc Khánh Toàn<sup>1</sup>,  
Đào Thanh Hương<sup>1</sup>, Nguyễn Minh Đăng<sup>2</sup>, Vũ Thị Thu Hà<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

Trong bài báo này, vật liệu trên cơ sở carbon sulfo hóa được chế tạo từ mùn cưa. Tính chất của vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp FT-IR, BET, SEM, chuẩn độ axit-bazơ. Diện tích bề mặt riêng vật liệu 423,4 m<sup>2</sup>/g, tổng lượng tâm (-OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H) và -SO<sub>3</sub>H tương ứng là 4,53 mmol.g<sup>-1</sup> và 1,14 mmol.g<sup>-1</sup>. Khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trong nước trên vật liệu được nghiên cứu. Kết quả xác định ở điều kiện thích hợp pH = 4, thời gian cân bằng hấp phụ 90 phút. Dữ liệu thực nghiệm được phân tích bởi 2 phương trình hấp phụ đẳng nhiệt phi tuyến: Langmuir, Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại Pb<sup>2+</sup> theo mô hình Langmuir đạt 4,228 mg/g và K<sub>F</sub> là 1,555 mg/g theo mô hình Freundlich.

**Từ khóa:** Carbon sulfo, mùn cưa, hấp phụ, Pb<sup>2+</sup>.

## ABSTRACT

In this paper, material based on sulfonated carbon is produced from sawdust. Properties of material are characterized by methods including FT-IR, BET, SEM and Acid-Base Titration. Surface area of the material is 423,4 m<sup>2</sup>/g, total amount of center function (-OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H) and -SO<sub>3</sub>H is respectively 4,53 mmol.g<sup>-1</sup> and 1.14 mmol.g<sup>-1</sup>. The adsorption of Pb<sup>2+</sup> with sulfonated carbon based material in aqueous solution is researched. The determined result at appropriate pH condition of 4, the adsorption equilibrium time of 90 minutes. Experimental data was analyzed using two non-linear isotherm models: Langmuir, Freundlich. The maximum adsorption capacity of Pb<sup>2+</sup> was 4,228 mg/g by Langmuir equation and K<sub>F</sub> was 1,555 mg/g by Freundlich.

**Keywords:** Sulfonated carbon, sawdust, adsorption, Pb<sup>2+</sup>.

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, Hóa dầu

\*Email: nmhacnh@gmail.com

Ngày nhận bài: 18/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 27/03/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

## 1. MỞ ĐẦU

Vấn đề loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm trong thời gian gần đây vì những ảnh hưởng và tác hại nghiêm trọng của nó tới môi trường và sức khỏe cộng đồng. Các nguồn phát sinh kim loại nặng chủ yếu đến từ một số ngành công nghiệp

đặc thù như luyện kim, khai thác mỏ, mạ điện và từ các làng nghề tái chế nhựa, acqui. Các kim loại này gây ô nhiễm nguồn nước ngầm, ảnh hưởng trực tiếp đến nguồn nước sinh hoạt cũng như sức khỏe con người. Trong đó, chì là một trong những nhóm kim loại nặng rất độc. Cơ thể khi bị nhiễm chì tùy theo hàm lượng sẽ gây ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương, tiêu hóa, thận, gan, sinh sản [1-4] và dẫn đến nhiều căn bệnh nguy hiểm khó chữa [5,13]... Có rất nhiều phương pháp loại bỏ kim loại nặng trong nước như phương pháp trao đổi ion, hấp phụ, oxi hóa, thẩm thấu ngược,... trong đó phương pháp hấp phụ hiện nay đang được sử dụng rất rộng rãi vì dễ thực hiện, hiệu suất cao, các chất hấp phụ có thể tái sinh bởi quá trình giải hấp [3].

Trong những năm gần đây, một trong những hướng nghiên cứu mới, thân thiện với môi trường được tập trung nghiên cứu đó là tổng hợp vật liệu hấp phụ các kim loại trong nước từ các vật liệu sinh khối tự nhiên. Ưu điểm của nó là ít hoặc không phải bổ sung các hóa chất vào dòng thải nên không gây các ảnh hưởng thứ cấp đến môi trường mà còn có thể thu hồi các kim loại. Một số vật liệu sinh khối đã được nghiên cứu nhằm xử lý kim loại nặng trong nước như là rơm rạ [5], lõi ngô, xơ dừa [6], trấu [7], mùn cưa [8, 9], vỏ các loại đậu [10]... Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh rằng nhiều vật liệu tự nhiên có sẵn ở địa phương có thể sử dụng để thay thế vật liệu hấp phụ đắt tiền với hiệu quả tương đương.

Vật liệu trên cơ sở carbon sulfo hóa hiện đang là một trong những hướng nghiên cứu đối với các nhà khoa học trong nhiều lĩnh vực như xúc tác tổng hợp hữu cơ,... với diện tích bề mặt riêng lớn, đồng thời trên vật liệu còn có các nhóm chức -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OH [19].

Bài báo này trình bày phương pháp tổng hợp và đặc trưng tính chất vật liệu hấp phụ trên cơ sở carbon sulfo hóa từ mùn cưa. Đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ chì của vật liệu như pH, thời gian tiếp xúc, lượng vật liệu hấp phụ.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất, nguyên liệu

Mùn cưa tại xưởng sản xuất đồ gỗ ở Hoài Đức, được sấy khô ở 100°C, nghiền, rây đến kích cỡ 0,15-0,85mm.

Các hóa chất NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, Pb<sup>2+</sup> có nguồn gốc từ Merck. Các dung dịch chuẩn NaOH 0,1M, HCl 0,1M được cung cấp bởi Samchun (Hàn Quốc). Nước cất hai lần để ion được điều chế tại phòng thí nghiệm.

## 2.2. Chế tạo vật liệu hấp phụ

- Giai đoạn than hóa: 40 gam mùn cưa được nhiệt phân trong thiết bị nhiệt phân kiểu dòng liên tục, ở 400°C trong 4 giờ (tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, từ nhiệt độ phòng đến 400°C), trong môi trường khí N<sub>2</sub>, với lưu lượng 100 mL/phút. Sản phẩm thu được có màu đen là than nhiệt phân.

- Giai đoạn sulfo hóa: 15 gam than nhiệt phân được khuấy cùng với 150 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, trong bình cầu thủy tinh 3 cổ, dung tích 250 mL, trong 15 giờ. Để nguội hệ phản ứng rồi pha loãng từ từ hỗn hợp thu được với một lít nước cất. Lọc, rửa sạch chất rắn bằng nước cất nóng (≥ 80°C) đến khi trong nước rửa không phát hiện thấy ion sulfate (thử bằng dung dịch 10% BaCl<sub>2</sub>). Sấy chất rắn ở nhiệt độ 105°C trong 8 giờ, sản phẩm thu được là vật liệu hấp phụ carbon sulfo hóa.

## 2.3. Quy trình hấp phụ và đo hàm lượng Pb<sup>2+</sup> trong nước

Cân 0,2g vật liệu cho vào 25ml dung dịch Pb<sup>2+</sup> 20 mg/l. Điều chỉnh tới pH = 4 bằng HNO<sub>3</sub> 0,1N; NaOH 0,1N. Lắc hỗn hợp trong 90 phút trên máy lắc với tốc độ 125 vòng/phút để đạt cân bằng hấp phụ. Lọc dung dịch bằng màng lọc PTFE φ = 0,45μm. Lấy 2,5ml dung dịch lọc cho vào bình định mức 25 ml, thêm 7ml dung dịch đệm axetat có pH = 5,6 và 0,25ml dung dịch HgCl<sub>2</sub> 0,1M, sau đó dùng nước cất 2 lần định mức đến 25ml, lắc đều. Dung dịch thu được đem xác định hàm lượng Pb<sup>2+</sup> theo phương pháp Von - Ampe hòa tan anot. Các giá trị nồng độ sau khi xác định đều được tính toán và đưa về nồng độ gốc ban đầu của dung dịch phân tích. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ trên vật liệu được tính theo công thức:

$$H = \frac{(C_o - C_e) \cdot 100}{C_o} (\%) \quad q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} (\text{mg/g})$$

Trong đó :

q: Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

H: Hiệu suất hấp phụ (%)

C<sub>o</sub>: Nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/L)

C<sub>e</sub>: Nồng độ ion kim loại còn lại sau hấp phụ (mg/L)

V: Thể tích dung dịch chứa ion kim loại (mL)

m: Khối lượng vật liệu (g)

## 2.4. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả nghiên cứu được phân tích dựa trên hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến là Langmuir (1) và Freundlich (2):

$$q = q_{\max} \frac{K_L C_f}{1 + K_L C_f} \quad \text{hay} \quad \frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (1)$$

$$q = K_F C_f^{\frac{1}{n}} \quad \text{hay} \quad \lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_f \quad (2)$$

Trong đó :

C<sub>f</sub>: Nồng độ cân bằng của ion (mg/l)

q<sub>max</sub>: Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)

K<sub>L</sub>: Hằng số hấp phụ Langmuir

K<sub>F</sub>: Hằng số Freundlich

## 2.5. Đặc trưng tính chất của vật liệu

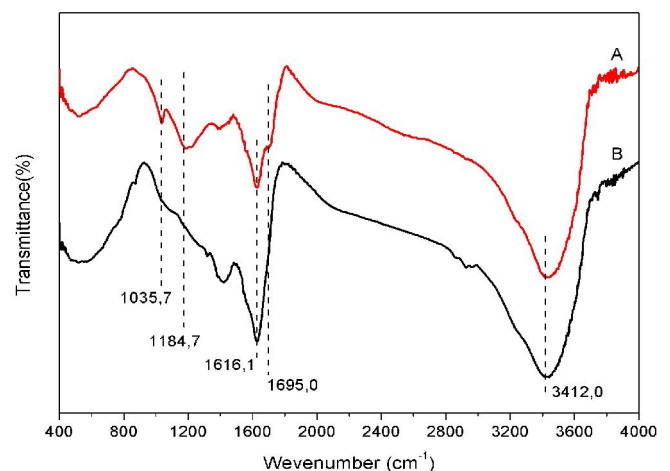
Phổ hồng ngoại (IR) của vật liệu được ghi trên máy Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer tại Đại học Bách khoa Hà Nội; ảnh kính hiển vi điện tử (SEM) được chụp tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương, trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800; diện tích bề mặt riêng tính theo phương trình BET của mẫu vật liệu được xác định bằng máy BET Micromeritics 201-A, Đại học Bách khoa Hà Nội; hàm lượng Pb<sup>2+</sup> định lượng bằng phương pháp Von - Ampe hòa tan anot trên thiết bị phân tích điện hóa đa chức năng Autolab (Hà Lan), Đại học Công nghiệp Hà Nội. Lượng tâm axit -SO<sub>3</sub>H và tổng tâm axit được xác định bằng phương pháp chuẩn độ axit-bazơ [20].

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng tính chất của vật liệu carbon sulfo hóa

#### 3.1.1. Phổ FT-IR

Kết quả phổ hồng ngoại của mẫu vật liệu trước và sau sulfo hóa được trình bày ở hình 1. So sánh phổ IR trên hình 1 của hai mẫu trước và sau khi sulfo hóa nhận thấy, mẫu sau khi sulfo hóa xuất hiện các đỉnh peak mới tại số sóng 1035,7cm<sup>-1</sup>, 1184,7cm<sup>-1</sup> và 1695,0cm<sup>-1</sup> tương ứng với các dao động kéo căng đối xứng và không đối xứng của O=S=O trong nhóm -SO<sub>3</sub>H và dao động của C=O trong nhóm -COOH [14,15]. Peak ở số sóng khoảng 3412,0cm<sup>-1</sup> là dao động của nhóm -OH trong phenolic [16]. Ở khoảng 1616,1cm<sup>-1</sup> ứng với dao động của C=C trong vòng thơm. Điều này chứng tỏ quá trình sulfo hóa đã gắn thành công nhóm -SO<sub>3</sub>H vào vòng thơm của sản phẩm của quá trình nhiệt phân.

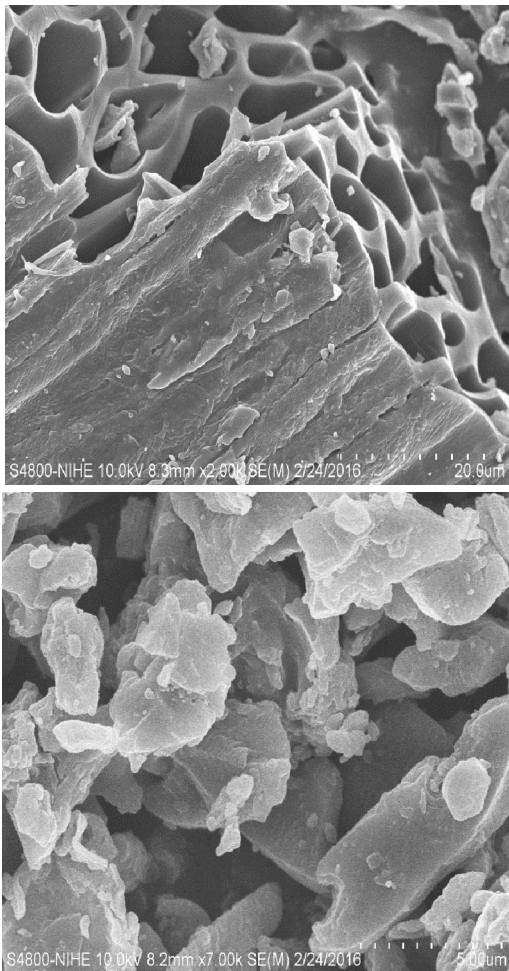


Hình 1. Phổ IR của mẫu trước sulfo hóa (B) và mẫu sau khi sulfo hóa (A)

#### 3.1.2. Ảnh SEM của vật liệu

Kết quả ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM của mẫu vật liệu carbon sulfo hóa được trình bày ở hình 2. Từ kết quả

chụp SEM của vật liệu carbon sulfo hóa, ta thấy vật liệu có cấu trúc dạng bó sợi nhiều lỗ ống đa thành, có nhiều lỗ xốp và mao quản có kích thước cỡ nm. Trên thành bó sợi còn có các lớp vảy có thể được tạo nên từ hệ thống đa vòng thơm ngưng tụ [16]. Điều này, dẫn đến làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu.



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu carbon sulfo hóa

**3.1.3. Diện tích bề mặt riêng và lượng tâm axit**

Diện tích bề mặt riêng và lượng tâm axit của vật liệu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng và lượng tâm axit của vật liệu

Diện tích bề mặt riêng BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		Lượng tâm axit trên vật liệu carbon sulfo hóa (mmol.g <sup>-1</sup> )	
Than nhiệt phân	Vật liệu carbon sulfo hóa	Tâm axit -SO <sub>3</sub> H	Tổng tâm axit
0,59	423,4	1,14	4,53

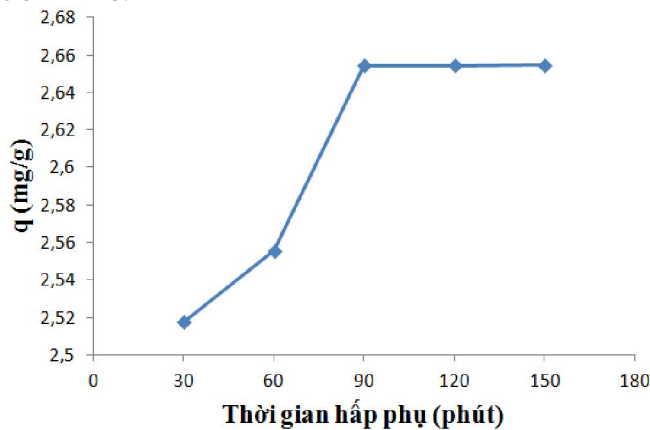
Từ kết quả trong bảng 1 nhận thấy, mùn của sau nhiệt phân không hoàn toàn có diện tích bề mặt riêng thấp 0,59m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, điều này phù hợp với các nghiên cứu [5,6,16]. Tuy nhiên, sau khi sulfo hóa thì diện tích bề mặt riêng tăng lên rất nhiều 423,4m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Diện tích bề mặt riêng tăng lên sau quá trình sulfo hóa có thể được giải thích là do sự oxy hóa của axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiếp tục cắt đứt cấu trúc mạch carbon,

đồng thời tạo thêm nhiều nhóm chức trên vật liệu xúc tác. Tổng tâm axit (-SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OH) trên xúc tác là 4,53mmol.g<sup>-1</sup>, điều này có thể làm tăng khả năng liên kết giữa ion kim loại với các nhóm chức trên vật liệu.

**3.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của vật liệu**

**3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ**

Thời gian hấp phụ là một yếu tố ảnh hưởng quan trọng tới khả năng hấp phụ của vật liệu. Kết quả được trình bày trên hình 3.

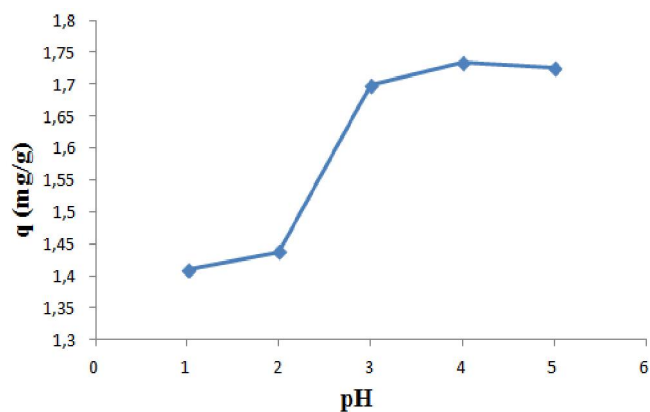


Hình 3. Ảnh hưởng của thời đến quá trình hấp phụ ion Pb<sup>2+</sup>

Từ kết quả thu được ta thấy, khi thời gian hấp phụ tăng lên từ 30 đến 90 phút thì khả năng hấp phụ tăng lên đáng kể do khi thời gian tăng lên thì các ion đi vào các mao quản của vật liệu hấp phụ nhiều hơn, do đó hiệu suất hấp phụ và tải trọng hấp phụ tăng lên. Sau 90 phút, khả năng hấp phụ của vật liệu đạt cân bằng, các ion kim loại đã đi vào tối đa nên dù thời gian hấp phụ tiếp tục tăng nhưng dung lượng hấp phụ cũng không tăng lên đáng kể. Do đó, thời gian hấp phụ thích hợp là 90 phút và được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

**3.2.2. Ảnh hưởng của pH**

pH ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ. Sự thay đổi pH của môi trường dẫn đến sự thay đổi về bản chất của chất hấp phụ, các nhóm chức bề mặt, thể oxi hóa khử, dạng tồn tại của chất hấp phụ [12]. Kết quả nghiên cứu được trình bày trên hình 4.

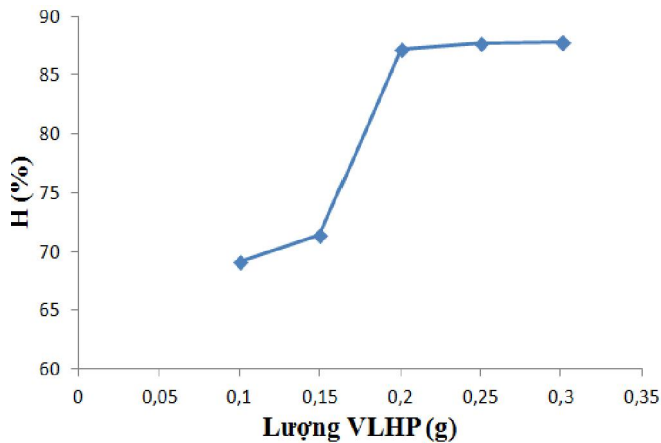


Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ ion Pb<sup>2+</sup>

Từ kết quả cho thấy, tại pH = 4, dung lượng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của vật liệu đạt giá trị cao nhất. Ở pH lớn hơn 4, dung lượng hấp phụ của vật liệu giảm, có thể do chì tồn tại ở dạng hydroxo PbOH<sup>+</sup> và hidroxit Pb(OH)<sub>2</sub>, dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm [18]. Vì vậy, chọn pH = 4 là pH hấp phụ thích hợp đối với Pb<sup>2+</sup>.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ

Kết quả ảnh hưởng của lượng vật liệu hấp phụ được trình bày ở hình 5.

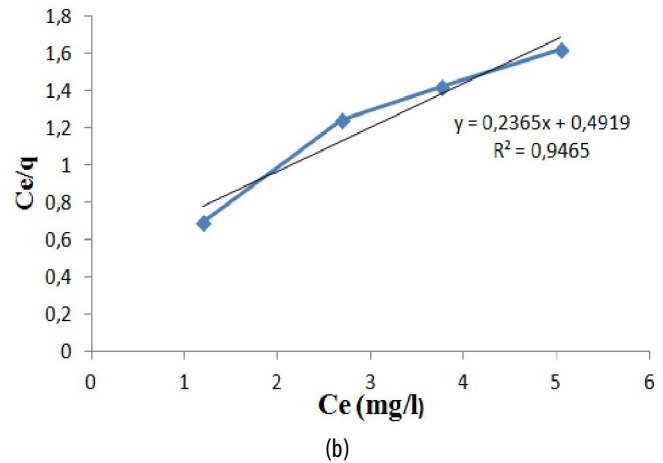
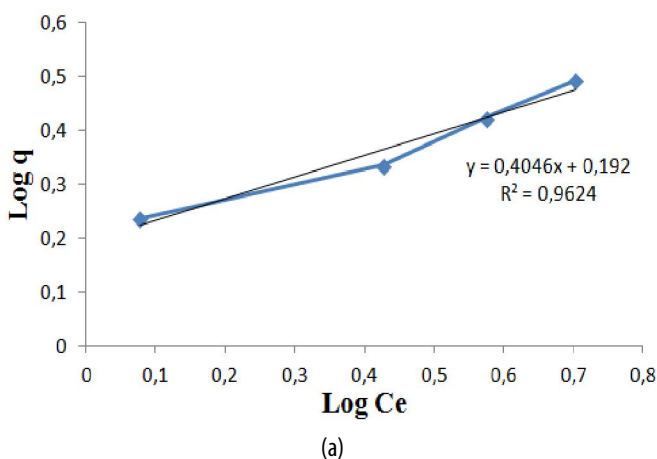


Hình 5. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến quá trình hấp phụ ion Pb<sup>2+</sup>

Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ cực đại đạt 87% đối với dung dịch Pb<sup>2+</sup> khi lượng chất hấp phụ là 0,2 g. Khi tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ, hiệu suất hấp phụ gần như không thay đổi và dần đạt đến trạng thái cân bằng. Do đó, ta chọn lượng vật liệu hấp phụ là 0,2g/25ml dung dịch Pb<sup>2+</sup> nồng độ 20 mg/l cho các khảo sát quá trình hấp phụ tiếp theo.

### 3.3. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Để nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trong môi trường nước, các kết quả được đánh giá theo hai mô hình phổ biến là Langmuir và Freundlich. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng với các điều kiện thích hợp pH = 4, thời gian hấp phụ 90 phút, nồng độ Pb<sup>2+</sup> tăng dần từ 15 đến 30 mg/l. Dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính theo phương trình (1), (2) và đường hấp phụ đẳng nhiệt tương ứng được thể hiện trong hình 6.



Hình 6. Sự hấp phụ đẳng nhiệt Pb<sup>2+</sup> theo các mô hình Freundlich (a) và Langmuir (b)

Bảng 2. Các thông số của hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich của vật liệu hấp phụ Pb<sup>2+</sup>

Ion Kim loại	Đẳng nhiệt Freundlich		Đẳng nhiệt Langmuir	
	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	1,555	0,9624	4,228	0,9465

Từ đồ thị hình 6 và bảng 2, ta thấy quá trình hấp phụ của vật liệu đối với ion Pb<sup>2+</sup> đều tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và có độ tin cậy cao (mô hình Langmuir có R<sup>2</sup> = 0,9465, và R<sup>2</sup> = 0,9624 theo mô hình Freundlich). Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu hấp phụ đối với Pb<sup>2+</sup> tính theo mô hình Langmuir đạt 4,228 mg/g và hằng số K<sub>f</sub> theo mô hình Freundlich là 1,555 mg/g.

## 4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ carbon sulfo hóa từ mùn cưa. Vật liệu có khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trong dung dịch nước với pH = 4, thời gian hấp phụ là 90 phút, lượng vật liệu hấp phụ tối ưu là 0,2g cho 25ml dung dịch Pb<sup>2+</sup> nồng độ 20 mg/l. Quá trình hấp phụ của vật liệu đối với ion Pb<sup>2+</sup> đều tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và có độ tin cậy cao. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu hấp phụ đối với Pb<sup>2+</sup> tính theo mô hình Langmuir đạt 4,228 mg/g và hằng số K<sub>f</sub> theo mô hình Freundlich là 1,555 mg/g.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phùng Tiến Đạt, Nguyễn Văn Hải, Nguyễn Văn Nội, 2006. *Cơ sở Hóa học môi trường*. NXB Đại học Sư phạm.
- [2]. Lê Huy Bá, 2008. *Độc học môi trường cơ bản*. NXB Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.
- [3]. Nguyễn Thùy Dương, 2008. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng trên vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ lạc và thềm dò xử lý môi trường*. Luận văn thạc sỹ, Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.
- [4]. Đặng Văn Phi, 2012. *Nghiên cứu sử dụng vỏ chuối để hấp phụ một số ion kim loại nặng trong nước*. Luận văn thạc sỹ, Đại học Đà Nẵng.

- [5]. Nguyễn Duy Bảo, 2013. *Phơi nhiễm kim loại nặng ở Việt Nam*. Báo cáo tạo Hội nghị chống độc quốc tế, Hà Nội
- [6]. Nguyễn Thanh Hồng, Phan Ngọc Hòa, Lương Thị Kim Nga, 2004. *Nghiên cứu chế tạo và các đặc trưng vật liệu cacbon sulfonat hóa*. Tạp chí hóa học - Viện Công nghệ Hóa học xuất bản số tháng 4/2004.
- [7]. Trần Văn Đức, 2012. *Nghiên cứu hấp phụ ion kim loại nặng  $Cu^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  trong nước bằng vật liệu  $SiO_2$  tách từ vỏ trấu*. Luận văn thạc sỹ, Đại học Đà Nẵng.
- [8]. Nguyễn Văn Hùng, Lê Ngọc An, Nguyễn Thanh Hải, Phạm Hoàng Hải, Vũ Đỗ Hồng Dương, Vũ Đình Huy, Đinh Thị Ngọc, 2015. *Chế tạo, đặc trưng và ứng dụng các xúc tác cacbon hóa đi từ mùn cưa và bã táo cho phản ứng chuyển hóa dầu hạt cao su thành Biodiesel*. Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, T4. (N°2), Tr.17–24.
- [9]. Bùi Thị Kim Anh, 2015. *Nghiên cứu quy trình công nghệ xử lý nước thải chứa kim loại nặng bằng mùn cưa kết hợp với hệ thống đất ngập nước nhân tạo*. Viện Công Nghệ môi trường.
- [10]. Trần Thị Ngọc Nga, 2013. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion  $Pb^{2+}$  và  $Cu^{2+}$  trên vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã đậu nành*. Luận văn thạc sỹ, Đại học Đà Nẵng.
- [11]. Vũ Đình Duy, 2016. *Nghiên cứu chuyển hóa dầu hạt cao su thành nhiên liệu sinh học biodiesel bằng hệ xúc tác axit rắn thu được từ quá trình Cacbon hóa các nguồn hydrat cacbon tự nhiên*. Luận án tiến sỹ hóa học - Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [12]. Nguyễn Thị Thu Phương, 2017. *Hoạt hóa bề mặt khô bằng  $H_3PO_4$  và  $HNO_3$  thành vật liệu để hấp phụ chì trong nước*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Công nghiệp Hà Nội, số 38, trang 22-24.
- [13]. Y.N.Mata, M.L. Blazquez, A.Ballester, F.Gonzalez, J.A. Munoz, 2009. *Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus**. J.Hazard. Mater. 163, pp.555-562.
- [14]. Peng F; Zhang L; Wang H; Li P; Xu. H, 2005. *Sulfonated carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst*. Carbon,43,2405-2408.
- [15]. Xiao Yan Liu, Miao Huang, Hai Long Ma, Zeng Qiang Zhang, Jin Ming Gao, Yu Lei Zhu, Xiao Shin Han and Xiang Yun Guo, 2010. *Preparation of a Carbon base solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process*. Molecules 15, 7188-7196.
- [16]. K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, D. Meier, Y. Imamura, 2007. *Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin*. J. Mater. Sci. 42, 122–129.
- [17]. Liu R., Wang X., Zhao X., Feng P., 2008. *Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel*. Carbon 46, 1664 – 1669.
- [18]. El-Wakil AM, Abou El-Matyy WM and Awad FS, 2014. *Removal of lead from aqueous solution on activated carbon and modified activated carbon prepared from dried water hyacinth plant*. J Anal Bioanal Tech, Volume 5, Issue 2.
- [19]. Shimin Kang, Jun Ye, Jie Chang, 2013. *Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application*. International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.), Vol. 5, N. 2, 133-144.
- [20]. Duckhee Lee, 2013. *Preparation of a Sulfonated Carbonaceous Material from Lignosulfonate and Its Usefulness as an Esterification Catalyst*. Molecules, 18, 8168-8180.