

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG XỬ LÝ METHYLENE BLUE CỦA VẬT LIỆU NANO SILICA CẤU TRÚC RỖNG ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ TRO TRÁU

Quách Nguyễn Khánh Nguyên

Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Sài Gòn,

Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: qnknghuyen@sgu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 30/9/2024; Ngày nhận chỉnh sửa: 07/11/2024; Ngày duyệt đăng: 08/11/2024

Tóm tắt

Vật liệu nano silica cấu trúc rỗng (HMSN) đã được tổng hợp thành công từ nguồn nguyên liệu tro trấu. Kết quả phân tích FTIR, XRD, TEM và BET cho thấy, HMSN có dạng hình cầu và cấu trúc rỗng với kích thước hạt trung bình là 200 nm, là vật liệu xốp có diện tích bề mặt vật liệu 635,78 m².g⁻¹, thể tích lỗ 0,128 cm³.g⁻¹, đường kính lỗ trung bình 5,20 nm. XRD cho thấy sự hiện diện và bản chất vô định hình của silica. Vật liệu HMSN thu được có khả năng xử lý tốt Methylene blue, dung lượng hấp phụ MB của vật liệu HMSN đạt mức tối đa là 30,21 mg/g.

Từ khóa: HMSN, methylene blue, tro trấu, xử lý.

STUDYING THE METHYLENE BLUE TREATMENT OF HOLLOW MESOPOROUS SILICA NANOPARTICLE SYNTHESIZED FROM RICE ASH

Quach Nguyen Khanh Nguyen

Faculty of Natural Sciences Education, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: qnknghuyen@sgu.edu.vn

History article

Received: 30/9/2024; Received in revised form: 07/11/2024; Accepted: 08/11/2024

Abstract

Hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSN) materials were synthesized using the rice husk. The HMSN samples were performed with X ray diffraction (XRD), FTIR, SEM, TEM and nitrogen adsorption (BET). The analysis results indicated that HMSN had hollow spherical shape structures with the surface area of 635.78 m²/g, pore volume of 0.128 cm³/g and pore size of 5.20 nm. XRD showed the presence and amorphous nature of silica. The obtained HMSNs exhibited good ability to adsorb methylene blue, and the maximum adsorption capacity reached 30.2146 mg/g.

Keywords: HMSN, methylene blue, rice ash, treatment.

DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.13.8.2024.1357>.

Trích dẫn: Quách, N. K. N. (2024). Khảo sát khả năng xử lý methylene blue của vật liệu nano silica cấu trúc rỗng được tổng hợp từ tro trấu. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 13(8), 87-93. <https://doi.org/10.52714/dthu.13.8.2024.1357>.

Copyright © 2024 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

1. Mở đầu

Methylene blue (MB) là một hợp chất nhuộm thường được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp như dệt may, y tế, và hóa sinh. Tuy nhiên, khi thải ra môi trường, methylene blue có thể gây hại cho hệ sinh thái và sức khỏe con người. MB có khả năng làm ô nhiễm nguồn nước, giảm khả năng quang hợp của thực vật thủy sinh, và gây ra các vấn đề về hô hấp và dị ứng đối với con người. Do đó, việc xử lý methylene blue trong nước thải là vô cùng cần thiết để bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng. Các phương pháp xử lý methylene blue phổ biến bao gồm: Phương pháp hấp phụ, phương pháp oxy hóa, phương pháp sinh học và phương pháp xúc tác quang. Trong đó, phương pháp hấp phụ là một phương pháp hiệu quả và kinh tế trong việc loại bỏ MB. Các vật liệu hấp phụ thường được sử dụng bao gồm than hoạt tính (Benhachem & cs., 2019), đất sét (Phuong & cs., 2023), và các vật liệu có nguồn gốc tự nhiên như mụn dừa (Thanh & cs., 2022), vỏ trấu (Lan & cs., 2022).

Vật liệu nano silica cấu trúc rỗng (hollow mesoporous silica nano particles - HMSN) là một trong những loại vật liệu được tổng hợp từ chất nguồn là silicon. HMSNs thể hiện các đặc điểm cấu trúc độc đáo được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Thứ nhất, sự kết hợp lỗ rỗng bên trong và lớp vỏ mao quản trong cấu trúc làm cho các hạt HMSN có khối lượng riêng thấp và có tính thấm cao (Wu & cs., 2013; Chen & cs., 2014). Thứ hai, khoảng trống bên trong hạt HMSN có thể được dùng như nơi chứa để tải các chất xúc tác trong phản ứng xúc tác hay làm chất mang nano để lưu trữ và phân phối thuốc cho các ứng dụng y sinh sau khi được biến tính làm bề mặt (Nguyen & cs., 2020). Thứ ba, lớp vỏ với độ dày kích thước nano rất thuận lợi để chuyển lượng chất phản ứng và sản phẩm ra/vào lỗ rỗng, chủ yếu cho các pha lỏng, hay mang và phóng thích thuốc hoặc vận chuyển các phân tử khác. Đặc biệt, khi ống mao quản trên lớp vỏ ngắn hơn nhiều thì sự khuếch tán trở nên ít quan trọng, bề mặt bên trong lớp vỏ được sử dụng hiệu quả hơn khi các hạt HMSN được dùng như chất hỗ trợ xúc tác (Kuwahara & cs., 2019).

Các khoảng trống bên trong của hạt nano rỗng thường có thể được chế tạo bằng cách sử dụng các khung mềm như giọt nhũ tương (Nguyễn & cs., 2014), micell chất hoạt động bề mặt (Kim & cs., 1998) và

khuôn polymer (Zhang & cs., 2002); và sử dụng các mẫu cứng như hạt polymer (Vu & cs., 2021), silica (Nguyen & cs., 2019) và carbon (Titirici & cs., 2006). Và lớp vỏ bên ngoài được tạo thành từ hai thành phần là chất tiền thân silica và chất hoạt động bề mặt. Chất tiền thân silica thường được sử dụng là Tetraethyl orthosilicate (TEOS) hoặc Tetramethyl orthosilicate (TMOS) trong khi đó có hai chất hoạt động bề mặt thường dùng là Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) và Octadecyltrimethoxysilane (C18TMS) (Fang & cs., 2011; Chen & cs., 2010). Các chất tiền thân silicon và các chất hoạt động bề mặt trên đều là những hóa chất đắt tiền do đó không có lợi về mặt kinh tế. Vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung vào việc sử dụng nguồn tiền chất silicon từ các phế phẩm nông nghiệp là tro trấu để hạ chi phí tổng hợp đồng thời cũng góp phần đưa thêm giải pháp nâng cao giá trị của phế phẩm trấu và tro trấu. Cơ sở để chúng tôi lựa chọn nguồn tro trấu là vì hàm lượng SiO₂ chiếm từ 85 đến 95 % về khối lượng. Đây cũng là nguồn silica mà đã được nhiều nhà khoa học sử dụng để tổng hợp các loại vật liệu silica như SBA-15 (Quach & cs., 2020), nano SiO₂ (Lê & cs., 2015; Nguyễn & cs., 2014).

Trong nghiên cứu này, vật liệu mao quản HMSNs được tổng hợp bằng nguồn silica thu được từ tro trấu và khung mềm là Pluronic 123 (EEO20-PPO70-PEO20), Mn ≈ 5800 g/mol.

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất.

Trong nghiên cứu này, tác giả vận dụng các thiết bị hiện đại để xác định các đặc tính của vật liệu tổng hợp được như: máy đo FT-IR, máy đo UV-Vis, máy đo TEM, X-ray và thiết bị đo độ hấp phụ và giải hấp nitrogen... Một số hóa chất cơ bản như NaOH (99,5%, hóa chất tinh khiết), NH₃, C₂H₅OH (99,5%, hóa chất tinh khiết), Pluronic 123 (99,5%, hóa chất tinh khiết), Methylene blue (99,5%, hóa chất tinh khiết) được cung cấp bởi Aldrich.

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Tro trấu được thu gom ở lò gạch Minh Trang, TP. Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp. Tro được sàng để loại bỏ đất, cát, đá và các chất bẩn, ngâm trong 150ml dung dịch NaOH 3M, khuấy từ gia nhiệt 110°C trong 3 giờ. Sau đó, lọc bằng than hoạt tính thu được dung dịch trong suốt (dung dịch A)

P123 được hòa tan trong dung dịch NH₃,

C₂H₅OH và nước cất tạo dung dịch trong suốt (dung dịch B). P123 trong dung dịch B hình thành các micelle hình cầu trong điều kiện base và hỗ trợ của dung môi ethanol. Nhỏ từ từ dung dịch A vào dung dịch B để tạo kết tủa. Toàn bộ hỗn hợp được đưa vào bình thủy tinh nút kín, ủ nhiệt ở 105°C trong 24 giờ để tạo gel. Gel được rửa sạch bằng nước cất đến trung tính, sấy qua đêm ở nhiệt độ 105°C và nung từ nhiệt độ phòng đến 500°C, tốc độ nung 10°C/phút trong không khí và thời gian nung 3h.

Đặc tính của vật liệu nano silica rỗng được xác định bằng các phương pháp đo TEM, FT-IR, X-ray và hấp phụ và giải hấp nitrogen.

2.3. Phương pháp hấp phụ methylene blue của vật liệu HMSN

Tiến hành thí nghiệm cân 0,1 gam vật liệu nano silica lỗ rỗng, cho vào bình tam giác 250 mL, cho 100 mL dung dịch methylene blue vào bình. Sau đó, khuấy đều trên máy khuấy từ để quá trình hấp phụ xảy ra và trích dung dịch để đo nồng độ MB bằng máy đo UV-Vis. Nghiên cứu này khảo sát dung lượng hấp phụ (mg/g) và hiệu suất hấp phụ (%) Methylene blue của vật liệu HMSNs qua các yếu tố thời gian, nồng độ MB, khối lượng HMSNs, nhiệt độ hấp phụ và tốc độ khuấy.

$$\text{Dung lượng hấp phụ: } q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

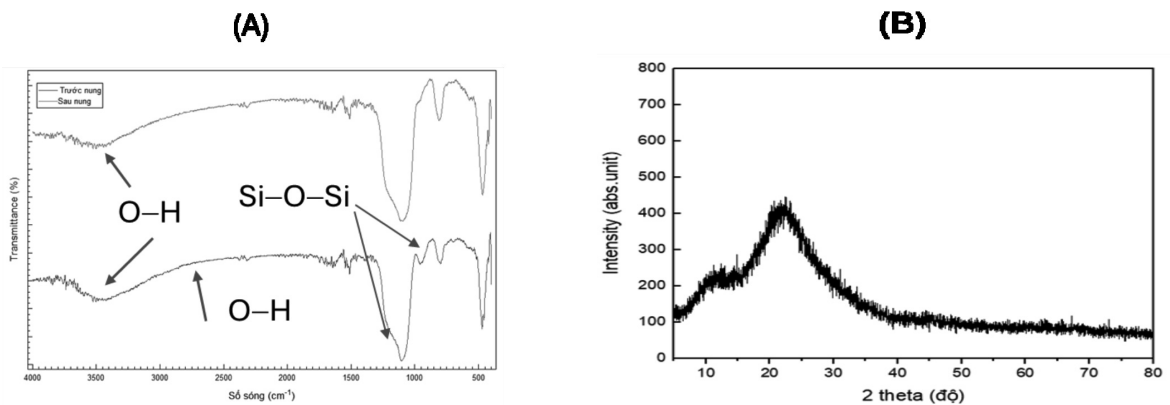
$$\text{Hiệu suất hấp phụ: } H = \frac{C}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ (mg/g); C₀ là nồng độ MB trước khi hấp phụ (mg/L); C là nồng độ MB sau khi hấp phụ (mg/L); V là thể tích dung dịch hấp phụ (mL) và m là khối lượng chất hấp phụ (g).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc tính của vật liệu HMSN

Vật liệu HMSN được đo phổ hồng ngoại bằng thiết bị quang phổ FTIR - 8400S Shimadzu, với chất nền KBr. Kết quả đo mẫu hồng ngoại (FT-IR) của mẫu vật liệu SBA-15 trước và sau khi nung được thể hiện trong Hình 1(A). Kết quả đo FTIR của mẫu HMSN cho thấy trong phổ của mẫu vật liệu HMSNs có sự dao động trong vùng 890 cm⁻¹, 990 cm⁻¹ và 1090 cm⁻¹ là của các liên kết Si-O-Si. Sự hiện diện của liên kết O-H trong nhóm Si-OH được thể hiện trong vùng 3470 cm⁻¹. Mẫu trước nung cho thấy dao động tại 2950 cm⁻¹ là của liên kết C-H trong P123, sau khi nung liên kết C-H tại dao động 2850 cm⁻¹ bị mất đi (Nguyen & cs., 2019; Quach & cs., 2020). Điều này cho thấy đã loại bỏ thành công P123 bằng phương pháp nung tại 500°C trong 3h.

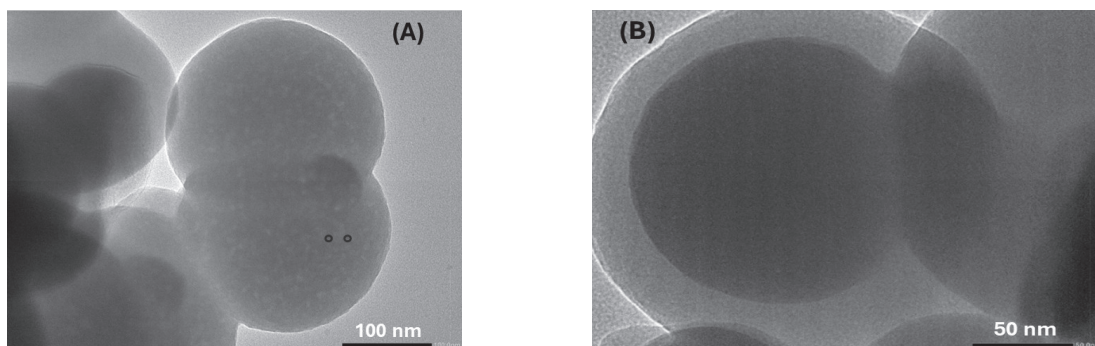


Hình 1. Phổ FTIR của vật liệu HMSM trước và sau nung (A) và nhiễu xạ tia X (B)

Vật liệu HMSM được đo XRD góc lớn bằng thiết bị Bruker D2 phaser khoảng đo 2 từ 10-80°, tốc độ quét là 0,02; sử dụng nguồn bức xạ Cu K, 1,54 Å. Kết quả đo mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu của vật liệu HMSN được trình bày trong Hình 1(B). Biểu đồ góc rộng nhiễu xạ tia X của mẫu HMSNs cho thấy vật liệu có hàm lượng silic cao với cấu trúc vô định hình chủ yếu do nhiễu và có nền rộng. Điểm cực đại tại 2θ với 22,5° là nhiễu

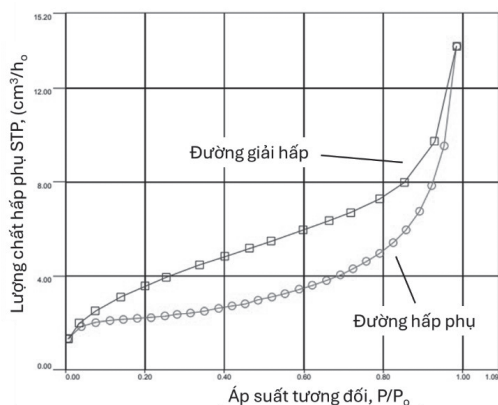
xạ của tinh thể silic (Quach & cs., 2020).

Hình thái của vật liệu HMSN được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua TEM. Kết quả đo được thể hiện trong Hình 2, với độ phóng đại 100k (A) và 200k (B), cho thấy HMSN có có dạng hình cầu và cấu trúc rỗng với kích thước hạt trung bình là 200 nm. Đặc biệt hình 2A cho thấy có các lỗ mao quản có kích thước khoảng 5 - 6 nm.



Hình 2. Ảnh TEM của vật liệu HMSN: (A) độ phóng đại 100k và (B) độ phóng đại 200k

Tiến hành đo hấp phụ và giải hấp đẳng nhiệt N_2 tại 77 K của vật liệu HMSN bằng thiết bị Quantachrome Nova 2000e meter. Kết quả xác định độ xốp của vật liệu như sau: diện tích bề mặt là $635,78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, thể tích lỗ $0,128 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, đường kính lỗ trung bình 5,2 nm (Hình 3).



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ nitrogen của vật liệu HMSN

3.2. Kết quả hấp phụ Methylene blue của vật liệu HMSN

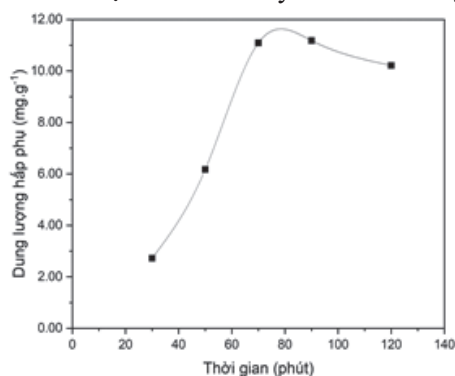
3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ MB

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB được trình bày trong Bảng 1 và Hình 3.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng

STT	Thời gian t (phút)	Dung lượng (mg/g)			Trung bình	Độ lệch chuẩn (SD)
		Lần 1	Lần 2	Lần 3		
1	30	2,72	2,72	2,72	2,72	0,0001
2	50	6,17	6,17	6,17	6,17	0,0001
3	70	11,09	11,09	11,09	11,09	0,0002
4	90	11,18	11,18	11,18	11,18	0,0001
5	120	10,21	10,21	10,21	10,21	0,0004

Hình 4 cho thấy dung lượng hấp phụ MB tăng theo thời gian xử lý, tuy nhiên khi thời gian tăng khảo sát từ phút thứ 70 đến phút thứ 90 thì dung lượng tăng rất chậm do vật liệu dần đạt tới trạng thái cân bằng. Sau đó dung lượng giảm từ phút thứ 90 trở đi do trong khoảng thời gian trước vật liệu đạt tới trạng thái cân bằng và nồng độ MB trong dung dịch lúc này thấp hơn nồng độ MB có trong chất hấp phụ dẫn đến MB trong hạt silica giải phóng trở lại dẫn đến nồng độ MB trong vật liệu hấp phụ giảm làm cho dung lượng hấp phụ giảm. Dung lượng tăng nhanh từ lúc bắt đầu phút thứ 70 và đạt cao nhất tại phút thứ 90 là 11,18 mg/g và 79,40 % (Bảng 1). Tuy nhiên, trong khoảng thời gian từ phút 70 đến phút 90 dung lượng tăng không đáng kể so với phút thứ 90 vì vậy để tiết kiệm thời gian nên chọn cột mốc là 70 phút để là điều kiện khảo sát các yếu tố ảnh hưởng khác.



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng

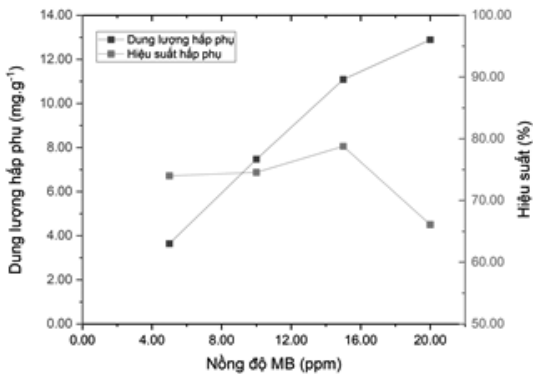
3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ đến quy trình xử lý MB

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB

STT	Nồng độ (ppm)	Dung lượng (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	5,00	3,64	74,00
2	10,00	7,47	74,54
3	15,00	11,09	78,78
4	20,00	12,89	66,09

Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ MB được trình bày trong Bảng 2 và Hình 5.

Hình 5 cho thấy dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB tăng theo nồng độ MB ban đầu trong dung dịch. Tại nồng độ ban đầu của MB là 20 ppm, mặc dù dung lượng hấp phụ lớn nhất nhưng hiệu suất hấp phụ lại giảm. Kết quả này phù hợp về mặt hiệu suất do nồng độ ban đầu tăng dẫn đến lượng dư MB cũng tăng và hiệu suất thấp. Do đó, 15 ppm là nồng độ ban đầu của MB cho hiệu quả hấp phụ tốt nhất và được chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng khác.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ MB đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ MB

3.2.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng khối lượng chất rắn đến quy trình xử lý MB

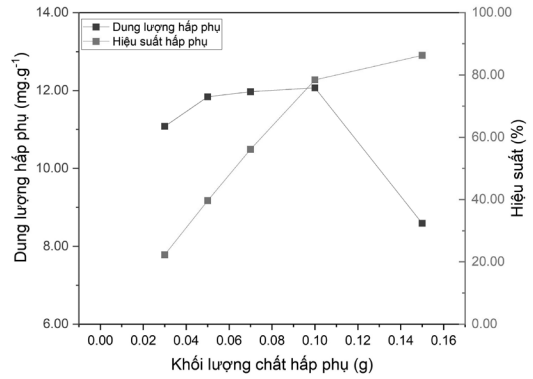
Kết quả khảo sát ảnh hưởng khối lượng chất rắn tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB được trình bày trong Bảng 3 và Hình 6.

Bảng 3. Ảnh hưởng khối lượng chất rắn tiếp xúc đến dung lượng

STT	Khối lượng chất rắn (g)	Dung lượng (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	0,03	11,08	22,26
2	0,05	11,84	39,63
3	0,07	11,97	56,10
4	0,10	12,07	78,45
5	0,15	8,59	86,28

Kết quả khảo sát từ Hình 5 cho thấy khi dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ tăng khi tăng khối lượng chất hấp phụ. Tuy nhiên, khi tăng từ 0,10 g lên 0,15 g thì hiệu suất tăng nhưng dung lượng lại giảm. Nguyên nhân là do khi tăng lượng chất hấp phụ thì lượng chất MB bị hấp phụ tăng do đó hiệu suất tăng, nhưng dung lượng hấp phụ giảm là do giảm lượng tiếp của chất rắn với MB.

Do đó, khối lượng 0,10 g HMSN được lựa chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng khác đến quá trình hấp phụ MB của vật liệu HMSNs.



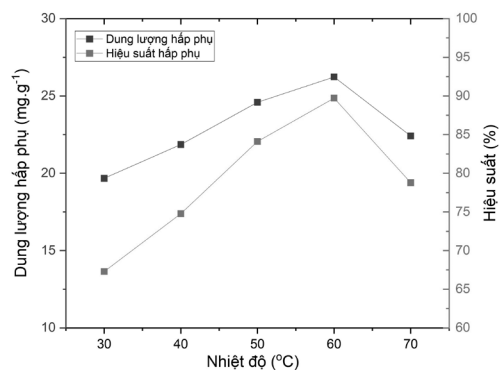
Hình 6. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB

3.2.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ đến quy trình xử lý MB

Bảng 4. Ảnh hưởng nhiệt độ tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB

STT	Nhiệt độ (°C)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
1	30	19,67	67,29
2	40	21,86	74,77
3	50	24,59	84,11
4	60	26,23	89,72
5	70	22,41	78,78

Kết quả khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB được trình bày trong Bảng 4 và Hình 7. Hình 7 cho thấy dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB tăng khi nhiệt độ tăng từ 30°C đến 60°C, sau đó dung lượng và hiệu suất hấp phụ giảm khi tăng nhiệt độ hấp phụ lên 70°C. Tại nhiệt độ 60°C, HMSN hấp phụ MB đạt hiệu suất 89,72% và dung lượng hấp phụ cao nhất là 26,23 mg.g⁻¹. Kết quả này là do khi nhiệt độ tăng là cho MB khuếch tán và tương tác tốt vào các lỗ mao quản củ HMSNs, tuy nhiên khi nhiệt độ tăng từ 60°C lên 70°C thì quá trình giải hấp của MB tăng do khuếch tán mạnh.



Hình 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB

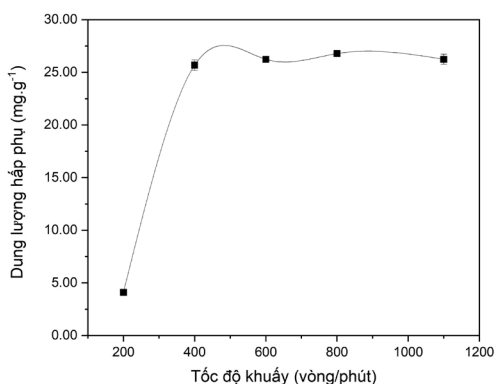
3.2.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng tốc độ khuấy đến quy trình xử lý xanh Methylene

Kết quả khảo sát ảnh hưởng tốc độ khuấy tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất xử lý MB được trình bày trong Bảng 5 và Hình 8.

Bảng 5. Ảnh hưởng tốc độ khuấy tiếp xúc đến dung lượng

STT	Tốc độ khuấy (rpm)	Dung lượng (mg/g)	Độ lệch chuẩn (SD)
1	200	4,10	0,04
2	400	25,68	0,50
3	600	26,23	0,17
4	800	26,78	0,31
5	1100	26,23	0,48

Hình 8 cho thấy dung lượng hấp phụ MB tăng khi tốc độ khuấy từ 200 rpm đến 400 rpm, sau đó thay đổi không đáng kể khi tăng tốc độ lên đến 1100 rpm. Điều này được giải thích là tốc độ khuấy tăng làm tăng tốc độ khuếch tán MB vào HMSNs. Tại tốc độ khuấy đạt 800 rpm, dung lượng hấp phụ MB là cực đại 26,78 mg/g, khi tốc độ khuấy đạt 1100 rpm, dung lượng giảm. Điều này xảy ra do tốc độ khuấy quá cao làm tăng tốc độ khuếch tán và tương tác giữa MB và silica nhanh chóng, dẫn đến trạng thái cân bằng nhanh hơn và giải phóng MB trở lại.



Hình 8. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tiếp xúc đến dung lượng

4. Kết luận

HMSNs đã được tổng hợp thành công từ tro trấu với khung mền là P123 trong điều kiện base. Kết quả phân tích đặc tính của vật liệu cho thấy HMSN có dạng hình cầu và cấu trúc rỗng với kích thước hạt trung bình là 200 nm, diện tích bề mặt là 635,78 m².g⁻¹, thể tích lỗ 0,128 cm³.g⁻¹, đường kính lỗ trung bình 5,2 nm.

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ MB của vật liệu HMSNs xác định điều kiện tốt nhất để hấp phụ MB với dung lượng hấp phụ MB cao nhất 30,21 mg/g là 0,10 g chất hấp phụ, nồng độ MB ban đầu 15 ppm, thời gian hấp phụ 70 phút, nhiệt độ 60 °C và tốc độ khuấy 800 rpm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Sài Gòn thông qua đề tài mã số CSB2023-46.

Tài liệu tham khảo

Benhachem, F. Z., Attar, T., & Bouabdallah, F. (2019). Kinetic study of adsorption methylene blue dye from aqueous solutions using activated carbon. *Chemical Review and Letters*, 2(1), 33-39.

Buchold D.H.M., & Feldmann C. (2007). Nanoscale γ -AlO(OH) Hollow Spheres: Synthesis and Container-Type Functionality, *Nano Letter*, 7, 3489.

Chen, Y., Chen, H., Guo, L., He, Q., Chen, F., Zhou, J., ... & Shi, J. (2010). Hollow/rattle-type mesoporous nanostructures by a structural difference-based selective etching strategy. *ACS Nano*, 4(1), 529-539.

Chen, Y., Chen, H. R., & Shi, J. L. (2014). Construction of homogenous/heterogeneous hollow mesoporous silica nanostructures by silica-etching chemistry: principles, synthesis, and applications. *Accounts of Chemical Research*, 47(1), 125-137.

Fang, X., Chen, C., Liu, Z., Liu, P., & Zheng, N. (2011). A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. *Nanoscale*, 3(4), 1632-1639.

Kim, S. S., Zhang, W., & Pinnavaia, T. J. (1998). Ultrastable mesostructured silica vesicles. *Science*, 282(5392), 1302-1305.

Kuwahara, Y., Kango, H., & Yamashita, H. (2019). Pd nanoparticles and aminopolymers confined in hollow silica spheres as efficient and reusable heterogeneous catalysts for semihydrogenation of alkynes. *ACS Catalysis*, 9(3), 1993-2006.

Lan, T. N. P., Phụng, L. K., Thanh, L. H. V., Nam, N. H., & Quyên, T. T. B. (2022). Xử lý methylene blue bằng zeolite NaX với silica có nguồn gốc

- từ tro trấu. *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 64(6). [https://doi.org/10.31276/VJST.64\(6\).14-18](https://doi.org/10.31276/VJST.64(6).14-18)
- Lê, Đ. T. T., Hung, N. V., Bích, N. N., Nghị, N. H., & Bằng, T. H. (2015). Điều chế vật liệu nano SiO₂ cấu trúc xốp từ tro trấu để hấp phụ xanh metylen trong nước. *Vietnam Journal of Chemistry*, 53(4), 491-496.
- Nguyen, T. N. T., Le, N. T. T., Nguyen, N. H., Ly, B. T. K., Nguyen, T. D., & Nguyen, D. H. (2020). Aminated hollow mesoporous silica nanoparticles as an enhanced loading and sustained releasing carrier for doxorubicin delivery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 309, 110543.
- Nguyen-Thi, N. T., Pham Tran, L. P., Le, N. T. T., Cao, M. T., Tran, T. N., Nguyen, N. T., ... & Trung, N. Q. (2019). The engineering of porous silica and hollow silica nanoparticles to enhance drug-loading capacity. *Processes*, 7(11), 805.
- Tuấn, N. T., Anh, T. X., Tân, H. N. T., Phú, N. H. M., Thảo, P. T. B., Chi, N. T. K., & Tuấn, N. T. (2014). Tổng hợp hạt nano SiO₂ từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, (32), 120-124.
- Phuong, V. H., Tú, N. N., & Lê, M. T. (2021). Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion chì trong dung dịch nước của vật liệu chế tạo từ đất sét Trúc Thôn và tro trấu. *Tạp chí Nghiên cứu Khoa học, Trường Đại học Sao Đỏ*, 2(73), 96-102.
- Quach, N. K. N., Nguyen T. Y., Nguyen D. H., & Tran, H. L. (2020). Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 photocatalytic materials from the ash of brickyards. *Journal of Chemistry*, 2020(1), 8456194.
- Thanh, L. H. V., Hạnh, C. L. N., Giao, Đ. H., Quyên, T. T. B., & Quyên, P. T. H. (2022). Đánh giá khả năng loại bỏ methylene blue của vật liệu hấp phụ được điều chế từ mụn dừa bằng phương pháp Hummers cải tiến. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 58(2), 59-101. <https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2022.039>
- Titirici, M. M., Antonietti, M., & Thomas, A. (2006). A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chemistry of Materials*, 18(16), 3808-3812.
- Vu, K. B., Phung, T. K., Tran, T. T., Mugemana, C., Giang, H. N., & Nhi, T. L. P. (2021). Polystyrene nanoparticles prepared by nanoprecipitation: A recyclable template for fabricating hollow silica. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97, 307-315.
- Wu, S. H., Mou, C. Y., & Lin, H. P. (2013). Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3862-3875.
- Zhang, D. O. N. G. B. A. I., Qi, L. I. M. I. N., Ma, J., & Cheng, H. (2002). Synthesis of submicrometer-sized hollow silver spheres in mixed polymer-surfactant solutions. *Advanced Materials*, 14(20), 1499-1502.