



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.14.04S.2025.1546>

TỔNG HỢP VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ VỎ ỐC BIỂN TÍNH MnO_2 VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ Cr(VI)

Lê Nguyễn Hoàng Mai Anh¹, Phạm Nhật Trường¹ và Đặng Kim Tại^{2*}

¹Sinh viên, Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Sư phạm,
Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

²Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Sư phạm,
Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

*Tác giả liên hệ, Email: dktai@dthu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 04/5/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 27/5/2025; Ngày duyệt đăng: 11/6/2025

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ VO-MnO₂ được tổng hợp từ vỏ ốc bươu đen (*Pila polita*) bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng KMnO₄ làm tác nhân oxy hóa và HCl làm tác nhân axit hóa nhằm hình thành lớp MnO₂ phân bố đồng đều trên nền CaCO₃ tự nhiên. Vật liệu thu được có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng cao và được đặc trưng bằng các phương pháp SEM, EDS, FTIR, XRD và BET. Khả năng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu được đánh giá thông qua các thông số ảnh hưởng như pH dung dịch, thời gian đạt cân bằng hấp phụ, nồng độ Cr(VI) ban đầu và liều lượng chất hấp phụ. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu đạt được tại pH = 3, thời gian 90 phút, nồng độ 50 mg/L và liều lượng vật liệu 0,5 g/L. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng cực đại 47,39 mg/g và phù hợp tốt với mô hình động học bậc hai, phản ánh bản chất tương tác hóa học trong cơ chế hấp phụ. Với hiệu suất cao, chi phí thấp và nguyên liệu thân thiện với môi trường, VO-MnO₂ là vật liệu hấp phụ triển vọng trong xử lý nước thải ô nhiễm Cr(VI).

Từ khóa: Cr(VI), hấp phụ, thủy nhiệt, vật liệu VO-MnO₂.

Trích dẫn: Lê, N. H. M. A., Phạm, N. T., & Đặng, K. T. (2025). Tổng hợp vật liệu hấp phụ từ vỏ ốc biển tính MnO₂ và ứng dụng trong xử lý Cr(VI). *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(04S), 36-50. <https://doi.org/10.52714/dthu.14.04S.2025.1546>

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

SYNTHESIZING MnO₂-MODIFIED SNAIL SHELL ADSORBENT AND ITS APPLICATION FOR Cr(VI) REMOVAL

Le Nguyen Hoang Mai Anh¹, Pham Nhat Truong¹ and Dang Kim Tai^{2*}

¹Student, Faculty of Natural Sciences Teacher Education, School of Education, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam

²Faculty of Natural Sciences Teacher Education, School of Education, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam

*Corresponding author, Email: dktai@dthu.edu.com

Article history

Received: 04/5/2025; Received in revised form: 27/5/2025; Accepted: 11/6/2025

Abstract

*In this study, a novel adsorbent material, VO-MnO₂, was synthesized via a hydrothermal method using calcined freshwater snail shells (*Pila polita*) as a biogenic support. Potassium permanganate (KMnO₄) and hydrochloric acid (HCl) were employed as oxidizing and acidifying agents to facilitate the in-situ formation of MnO₂ on the CaCO₃-based substrate. The obtained material exhibited a porous structure, high specific surface area, and was characterized by SEM, EDS, FTIR, XRD, and BET analyses. The Cr(VI) adsorption performance was evaluated under various conditions including solution pH, contact time, initial Cr(VI) concentration, and adsorbent dosage. Optimal adsorption was achieved at pH 3, 90 minutes, 50 mg/L Cr(VI), and 0.5 g/L adsorbent dosage. The adsorption followed the Langmuir isotherm model with a maximum capacity of 47.39 mg/g, and the kinetics were well described by a pseudo-second-order model, indicating chemisorption. With its high efficiency, low cost, and eco-friendly source, VO-MnO₂ is a promising adsorbent for the removal of Cr(VI) from wastewater.*

Keywords: Adsorption, Cr(VI), hydrothermal, VO-MnO₂ material.

1. Giới thiệu

Hexavalent chromium (Cr(VI)) là một trong những kim loại nặng độc hại phổ biến trong nước thải công nghiệp, có độc tính cao, khả năng gây ung thư và tích lũy sinh học, ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người. Các phương pháp xử lý Cr(VI) truyền thống như kết tủa hóa học, trao đổi ion, điện hóa và xử lý sinh học tuy có hiệu quả nhất định nhưng thường đi kèm với chi phí cao, quy trình phức tạp và khó triển khai trên quy mô lớn.

Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu và phát triển các phương pháp xử lý nước thải bằng vật liệu hấp phụ thân thiện với môi trường, hiệu quả và chi phí thấp trở nên cấp thiết. Đặc biệt, việc sử dụng các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên như tro trấu, vỏ củ ấu, lõi ngô hoặc lá sen đang thu hút sự quan tâm rộng rãi nhờ tính sẵn có, giá thành thấp và khả năng tái sử dụng cao (Krstić & cs., 2018; Kanamarlapudi & cs., 2018). Trong số các phương pháp xử lý kim loại nặng, hấp phụ được xem là giải pháp ưu việt nhờ hiệu suất loại bỏ cao, điều kiện vận hành đơn giản và ít phát sinh chất thải thứ cấp (Fu & cs., 2011).

Manganese dioxide (MnO_2) là một vật liệu hấp phụ tiềm năng với diện tích bề mặt lớn, độ hoạt hóa hóa học cao và khả năng oxy hóa mạnh. Các nghiên cứu trước đây đã cho thấy hiệu quả cao trong xử lý Cr(VI) khi kết hợp MnO_2 với nền sinh khối tự nhiên như biochar hoặc các chất hấp phụ nguồn gốc sinh học khác (Ge & cs., 2023; Li & cs., 2020). Một số nghiên cứu gần đây đã bước đầu khai thác tiềm năng xử lý kim loại nặng của vỏ ốc nước ngọt – loại sinh khối tự nhiên giàu canxi cacbonat – trong đó có ứng dụng trực tiếp để loại bỏ Cr(VI) trong môi trường nước (Vu & cs., 2019). Ngoài ra, hiệu quả hấp phụ Cr(VI) còn được cải thiện khi kết hợp vỏ ốc hoặc vỏ sò với hạt từ tính như Fe_3O_4 nhằm tăng khả năng tái sử dụng và tách pha sau xử lý (Nguyen & cs., 2020; Mohagheghian & cs., 2017). Tuy nhiên, cho đến nay, chưa có công trình nào sử dụng vật liệu tổ hợp giữa vỏ ốc và MnO_2 để xử lý Cr(VI). Trong khi đó, MnO_2 có khả năng tạo hiệu ứng cộng hưởng nhờ đặc tính oxy hóa mạnh, khi kết hợp với nền sinh khối giàu khoáng như vỏ ốc có thể tạo ra vật liệu hấp phụ có tính năng vượt trội. Bên cạnh đó, cơ chế tương tác giữa MnO_2 và thành phần khoáng tự nhiên có trong vỏ ốc trong quá trình hấp phụ Cr(VI) cũng chưa được làm rõ.

Xuất phát từ mục tiêu khai thác hiệu quả nguồn sinh khối bản địa có sẵn, chi phí thấp và thân thiện với môi trường, nghiên cứu này đề xuất phương pháp biến tính vỏ ốc nước ngọt bằng cách kết hợp với MnO_2 thông qua quy trình thủy nhiệt đơn giản, có khả năng áp dụng trong việc phát triển vật liệu hấp phụ. Vật liệu thu được được đặc trưng bằng các kỹ thuật phân tích hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích hấp phụ–khử hấp phụ N_2 (BET), nhằm làm rõ cấu trúc cũng như đặc tính bề mặt của vật liệu. Đồng thời, nghiên cứu tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ Cr(VI), bao gồm pH dung dịch, thời gian đạt cân bằng hấp phụ, nồng độ ban đầu của Cr(VI) và lượng chất hấp phụ, từ đó đánh giá hiệu suất và cơ chế hấp phụ của vật liệu tổng hợp. Kết quả thu được kỳ vọng sẽ góp phần phát triển các vật liệu hấp phụ có chi phí hợp lý, thân thiện với môi trường và đạt hiệu quả cao trong xử lý ô nhiễm kim loại nặng, đặc biệt là ion Cr(VI).

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Tất cả các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều thuộc loại tinh khiết phân tích và được sử dụng trực tiếp, không qua tinh chế thêm. Các hóa chất bao gồm potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), potassium permanganate (KMnO_4), sodium hydroxide (NaOH), acid hydrochloric (HCl), được cung cấp bởi hãng Merck (Đức).

Nguyên liệu: Vỏ ốc bươu đen (*Pila polita*) được thu thập từ huyện Tháp Mười, tỉnh

Đồng Tháp, Việt Nam. Sau khi thu gom, vỏ ốc được loại bỏ tạp chất, rửa sạch nhiều lần bằng nước, phơi khô dưới ánh nắng mặt trời trong 48 giờ, sau đó nghiền mịn và sấy ở 105 °C đến khi khối lượng không đổi. Bột vỏ ốc được bảo quản trong bình kín, dùng làm nguyên liệu nền trong quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp VO-MnO₂.

2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu VO-MnO₂

Nguyên liệu bột vỏ ốc bươu đen được nung ở 500°C trong 5 giờ, khi đó được vật liệu, ký hiệu là VO.

Vật liệu VO-MnO₂ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình sau: 1,1376 g KMnO₄ được hòa tan trong 77,12 mL nước cất, sau đó thêm vào 2,88 mL dung dịch HCl 10 M, tương ứng với tỉ lệ mol KMnO₄ : HCl là 1:4. Hỗn hợp được khuấy đều ở tốc độ 500 vòng/phút trong 120 phút nhằm đảm bảo phản ứng oxi hóa-khử diễn ra hoàn toàn. Tiếp theo, 5 g bột vỏ ốc đã nung ở 500 °C (VO) được bổ sung vào dung dịch và khuấy tiếp trong 30 phút.

Hỗn hợp thu được được chuyển vào bình Teflon dung tích 80 mL, đặt trong ống thép không gỉ và thực hiện xử lý thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ. Sau phản ứng, sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc qua giấy lọc 110 µm, rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi đạt pH trung tính, sau đó sấy khô ở 80 °C trong 12 giờ để thu được vật liệu tổ hợp VO-MnO₂.

2.4. Phương pháp xác định đặc trưng vật liệu

Hình thái bề mặt của vật liệu VO-MnO₂ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), sử dụng thiết bị S-4800 (Hitachi, Nhật Bản). Phân tích thành phần nguyên tố được thực hiện bằng phổ tán xạ năng lượng (EDX) trên hệ thống H7593. Các nhóm chức trên bề mặt vật liệu được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), sử dụng thiết bị IRAffinity-1S (Shimadzu, Nhật Bản).

Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ ở 77 K được thực hiện bằng thiết bị Tristar 3000 (Micromeritics, Hoa Kỳ) để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu theo phương pháp BET, còn thể tích và kích thước lỗ xốp được tính toán dựa trên mô hình BJH. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), sử dụng thiết bị EMPYREAN (PANalytical, Hà Lan) với nguồn phát CuK α ($\lambda = 1,5406$ Å), công suất 5 kVA, trong khoảng góc 2 θ từ 10° đến 70°.

2.5. Khảo sát quá trình hấp phụ ion Cr(VI)

Quá trình hấp phụ Cr(VI) được thực hiện bằng cách cho 0,05 g vật liệu VO-MnO₂ vào 100 mL dung dịch Cr(VI) có nồng độ 50 mg/L. Hỗn hợp được khuấy đều với tốc độ 300 vòng/phút trong khoảng thời gian từ 15 đến 120 phút tại nhiệt độ 30 °C, với pH dung dịch được điều chỉnh về giá trị 3.

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ, giá trị pH được điều chỉnh trong khoảng từ 3,0 đến 9,0 bằng dung dịch HCl 1 M hoặc NaOH 1 M, sau đó hệ được khuấy trong 90 phút. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ được đánh giá bằng cách thay đổi lượng VO-MnO₂ từ 0,03 đến 0,08 g. Ngoài ra, thí nghiệm cũng được tiến hành với các nồng độ Cr(VI) ban đầu khác nhau trong khoảng từ 30 đến 70 mg/L nhằm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất hấp phụ.

Hiệu suất hấp phụ $H\%$ và dung lượng hấp phụ q_t (mg/g) tại thời điểm t được tính theo công thức (1) và (2). Dung lượng hấp phụ tại cân bằng q_e (mg/g), tính theo (3).

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

trong đó C_0 (mg/L) là nồng độ của Cr(VI) ban đầu; C_t, C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ của Cr(VI) tại thời điểm t (phút), và tại cân bằng; V (L) là thể tích dung dịch Cr(VI); m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

Nồng độ Cr(VI) sau quá trình hấp phụ được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 6658:2000 bằng phương pháp quang phổ UV-Vis sử dụng thuốc thử 1,5-diphenylcarbazide (DPC). Trong môi trường đệm phosphat pH 9,0, Cr(VI) phản ứng với DPC tạo thành phức màu tím đỏ có cực đại hấp thụ tại bước sóng 540 nm. Cường độ hấp thụ của phức này được đo bằng máy quang phổ UV-Vis (UV-2650, Shimadzu, Nhật Bản) và nồng độ Cr(VI) được tính toán dựa trên đường chuẩn.

Đẳng nhiệt hấp phụ

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (4)$$

trong đó: q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) đặc trưng cho ái lực của tâm hấp phụ.

Từ giá trị K_L , xác định được tham số cân bằng R_L qua biểu thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

trong đó: R_L là tham số cân bằng, K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) và C_0 là nồng độ ban đầu của chất hấp phụ (mg/L). Tham số R_L cho biết dạng và bản chất của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, cụ thể: không phù hợp ($R_L > 1$), tuyến tính ($R_L = 1$), phù hợp ($0 < R_L < 1$) và không thuận nghịch ($R_L = 0$). Do đó, tham số R_L chính là cơ sở để lựa chọn chất hấp phụ thích hợp cho hệ hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich có dạng tuyến tính:

$$\lg(q_e) = \lg(K_F) + \frac{1}{n} \lg(C_e) \quad (6)$$

trong đó: K_F và $1/n$ là các hằng số kinh nghiệm Freundlich. Khi giá trị $n < 1$ thì có thể dự đoán mô hình không thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Nếu giá trị $n > 1$ có thể dự đoán rằng mô hình thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ nghiên cứu. Khi $n = 1$, quá trình hấp phụ là không thuận nghịch.

Động học hấp phụ

Phương trình biểu kiến bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (7)$$

trong đó: q_e và q_t (mg/g) lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t ; k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 1 (giây⁻¹ hoặc phút⁻¹).

Phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_{2.2} \cdot q_e^2} \quad (8)$$

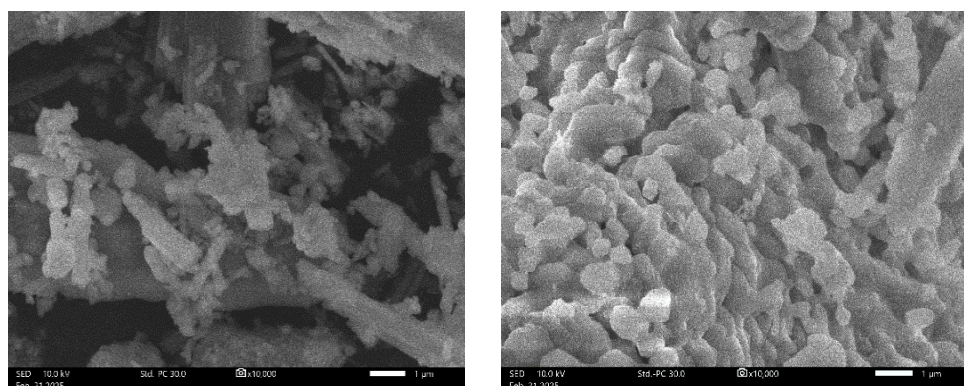
trong đó: $k_{2.2}$ là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{giây}^{-1}$).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả về đánh giá một số đặc tính của vật liệu

Hình thái bề mặt, thành phần hóa học, cấu trúc mao quản và pha tinh thể của vật liệu VO-MnO₂ được đánh giá thông qua các phương pháp SEM-EDS, FTIR, BET và XRD.

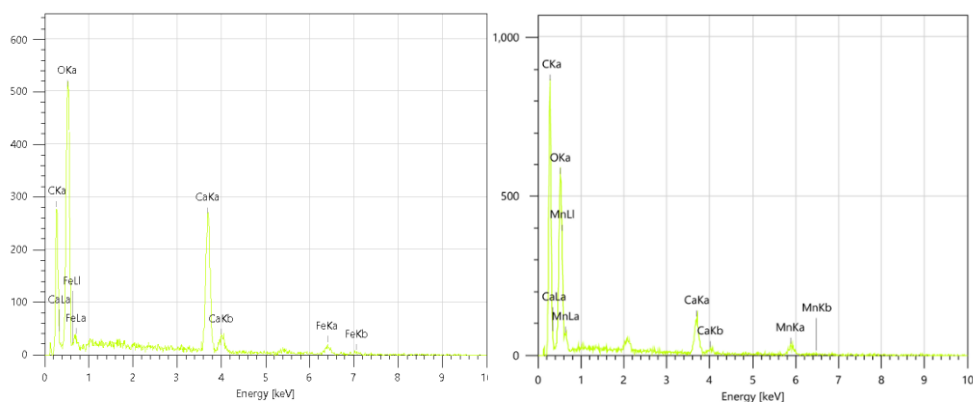
Ảnh SEM (Hình 1.a) cho thấy bề mặt mẫu VO có cấu trúc không đồng nhất, bao gồm các vùng rỗng và các khối vật liệu kết tụ lỏng lẻo, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ nhờ tính xốp tự nhiên. Vỏ ốc sau khi biến tính (mẫu VO-MnO₂) (Hình 1.b), bề mặt vỏ ốc trở nên đồng đều và đặc hơn, đồng thời xuất hiện các hạt mịn phân bố đều trên toàn bộ bề mặt. Điều này cho thấy MnO₂ đã được phân tán hiệu quả trên nền VO, góp phần làm tăng diện tích bề mặt cũng như số lượng vị trí hấp phụ tiềm năng. Sự thay đổi rõ rệt về hình thái bề mặt, kết hợp với sự hiện diện của các nhóm chức chứa MnO₂, đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất hấp phụ của vật liệu, đặc biệt trong quá trình xử lý ion Cr(VI) trong môi trường nước.



a)

b)

Hình 1. Ảnh SEM của VO (a) và VO-MnO₂ (b)



a)

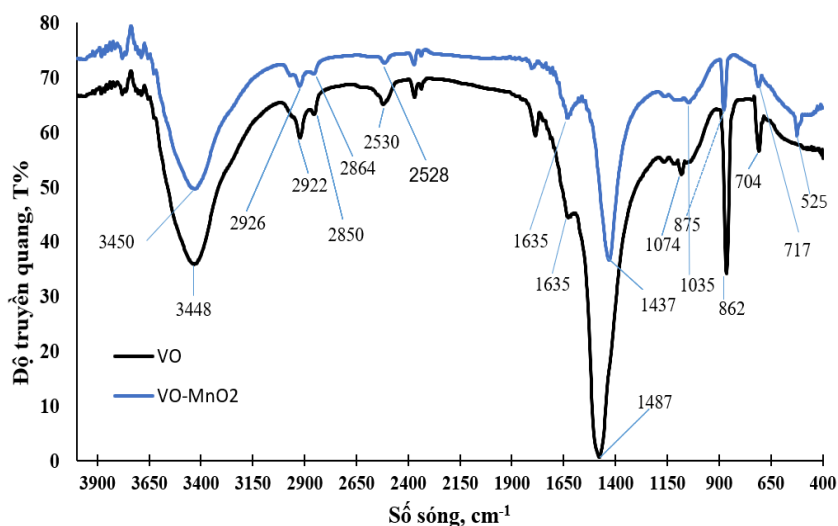
b)

Hình 2. Kết quả phân tích EDS của VO (a) và VO – MnO₂ (b)

Kết quả phân tích EDS (Hình 2) cho thấy nền vật liệu VO chủ yếu bao gồm các nguyên tố Ca và O, phản ánh đặc trưng của CaCO_3 có trong vỏ ốc. Sau quá trình xử lý, phân tích định lượng EDS ghi nhận hàm lượng Ca giảm từ 30,85% xuống còn 12,54%, trong khi hàm lượng Mn tăng lên đến 15,05%, cho thấy MnO_2 đã được bổ sung và phân bố trên nền vật liệu. Kết quả này phù hợp với các báo cáo trước đây (Li & cs., 2023; Zhou & cs., 2020) và tương đồng với quan sát trên ảnh SEM. Đồng thời, kết quả cũng phù hợp với xu hướng chế tạo vật liệu tổ hợp từ nền tự nhiên và oxide kim loại được đề cập trong nghiên cứu của Burakov và cộng sự (Burakov & cs., 2018).

Đối với vật liệu VO, phổ FTIR (Hình 3) ghi nhận các dải hấp thụ mạnh tại khoảng 3448 cm^{-1} và 1635 cm^{-1} , tương ứng với dao động kéo giãn và dao động uốn cong của liên kết O-H trong nước hấp phụ trên bề mặt (Liang & cs., 2017). Ngoài ra, các đỉnh tại 1487 cm^{-1} , 862 cm^{-1} và 704 cm^{-1} lần lượt được gán cho dao động kéo giãn C=O và dao động trong-ngoài mặt phẳng của ion carbonate (CO_3^{2-}) đặc trưng cho cấu trúc canxit CaCO_3 (Burakov & cs., 2018). Những đặc trưng này xác nhận rằng nền vật liệu VO chủ yếu là canxit tự nhiên với sự hiện diện của nước hấp phụ.

Ở vật liệu VO- MnO_2 , phổ FTIR (Hình 3) vẫn bảo tồn các dải hấp thụ chính của ion carbonate, cho thấy cấu trúc CaCO_3 nền không bị phá vỡ trong quá trình thủy nhiệt. Tuy nhiên, đáng chú ý, các peak mới xuất hiện ở vùng thấp tần, cụ thể tại 525 cm^{-1} và 457 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo giãn liên kết Mn-O trong mạng tinh thể MnO_2 (Padil & cs., 2013). Cường độ các peak liên quan đến CO_3^{2-} (1437 cm^{-1} , 875 cm^{-1} và 717 cm^{-1}) có xu hướng giảm nhẹ so với mẫu VO, phản ánh sự che phủ bề mặt nền CaCO_3 bởi các hạt nano MnO_2 . Sự xuất hiện của nhóm chức Mn-O đồng thời với sự bảo toàn tương đối của nhóm carbonate cho thấy rằng quá trình biến tính đã tạo ra lớp phủ MnO_2 trên nền CaCO_3 mà không làm phá hủy cấu trúc carbonate ban đầu. Điều này rất quan trọng vì các nhóm carbonate và hydroxyl trên bề mặt không những góp phần vào khả năng trao đổi ion mà còn hỗ trợ hấp phụ ion Cr(VI) thông qua cơ chế tương tác tĩnh điện và liên kết hydrogen.

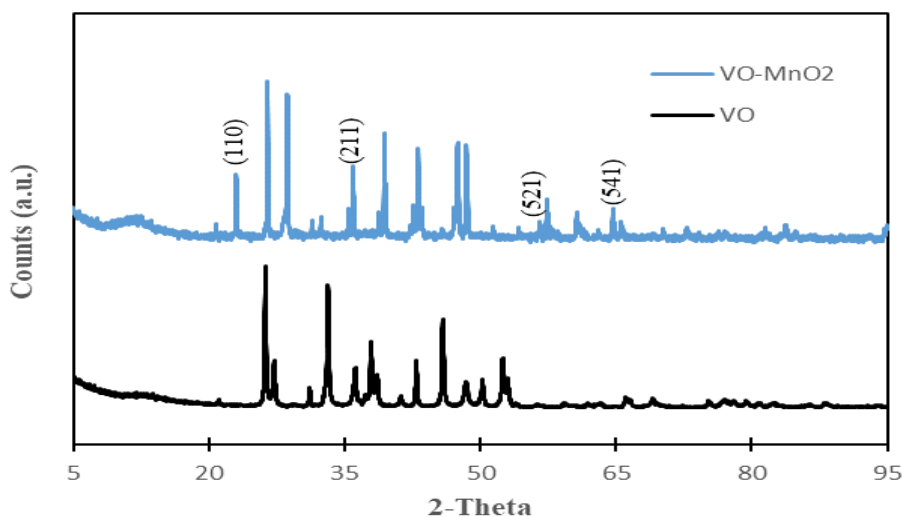


Hình 3. Phổ FT-IR của VO và VO – MnO_2

Giản đồ XRD (Hình 4) của vật liệu VO cho thấy các đỉnh đặc trưng tại $2\theta \approx 29,4^\circ$, $36,0^\circ$, $39,4^\circ$, $43,2^\circ$, $47,5^\circ$ và $48,5^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (104), (110), (113), (202), (018) và (116) của CaCO_3 (JCPDS 05-0586). Sau khi biến tính, vật liệu VO- MnO_2 xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ tại khoảng $22,3^\circ$, $37,3^\circ$, $56,5^\circ$ và $66,0^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (110), (211), (521), (541) của MnO_2 (JCPDS 24-0735), bên cạnh các đỉnh của CaCO_3 . Kết quả này

phù hợp với các nghiên cứu trước đây về vật liệu composite từ nền CaCO_3 tự nhiên kết hợp oxide kim loại trong xử lý nước thải (Burakov & cs., 2018; Liang & cs., 2017).

Kết quả phân tích đặc trưng bề mặt của vật liệu VO và VO-MnO₂ được trình bày trong Bảng 1 cho thấy rõ hiệu quả của quá trình biến tính bằng MnO₂. Vật liệu VO-MnO₂ có diện tích bề mặt riêng (4,7047 m²/g) lớn hơn đáng kể so với mẫu VO ban đầu (1,3834 m²/g). Sự gia tăng này cho thấy việc biến tính bằng MnO₂ đã góp phần làm tăng đáng kể số lượng tâm hoạt động bề mặt, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ của vật liệu. Đồng thời, thể tích lỗ xốp của vật liệu cũng tăng từ $0,084 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ (VO) lên $0,444 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ (VO-MnO₂), phản ánh sự hình thành cấu trúc xốp phát triển hơn sau quá trình biến tính. Theo các nghiên cứu trước đây, vật liệu có diện tích bề mặt và thể tích mao quản lớn thường hấp phụ hiệu quả hơn nhờ tăng khả năng tiếp xúc và khuếch tán ion (Yang & cs., 2021). Đáng chú ý, đường kính mao quản trung bình chỉ thay đổi nhẹ từ 23,26 nm lên 25,16 nm, vẫn nằm trong vùng đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình (2–50 nm), cho thấy cấu trúc không bị phá vỡ mà còn được điều chỉnh theo hướng thuận lợi cho cơ chế khuếch tán. Những thay đổi này cho thấy MnO₂ không chỉ được phân tán hiệu quả trên nền VO mà còn góp phần tạo cấu trúc xốp phù hợp hơn cho ứng dụng xử lý môi trường (Fu & cs., 2011).



Hình 4. Giản đồ XRD của vật liệu VO và VO – MnO₂

Bảng 1. Thông số đặc trưng bề mặt của vật liệu VO và VO-MnO₂ xác định bằng phương pháp BET và BJH

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp ($\cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$)	Đường kính lỗ xốp trung bình (nm)
VO	1,3834	0,084	23,2578
VO-MnO ₂	4,7047	0,444	25,1568

3.2. Đánh giá khả năng xử lý Cr(VI) của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Kết quả thí nghiệm cho thấy pH của dung dịch ảnh hưởng đáng kể đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của vật liệu VO-MnO₂ (Bảng 2).

Bảng 2. Ảnh hưởng của pH dung dịch Cr(VI) đến dung lượng hấp phụ

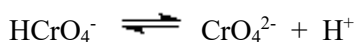
pH	Nồng độ cân bằng C_e (mg/L)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
3	8,04	41,96	83,92
4	9,38	40,62	81,24
5	12,43	37,57	75,14
6	16,45	33,55	67,10
7	20,64	29,36	58,72
8	25,49	24,51	49,02
9	27,71	22,29	44,58

Dung lượng hấp phụ đạt giá trị tối đa tại pH = 3, cho thấy môi trường acid mạnh là điều kiện thuận lợi nhất cho quá trình hấp phụ Cr(VI). Khi pH tăng từ 3 lên 4, dung lượng hấp phụ giảm nhẹ, trong khi ở khoảng pH từ 5 đến 9, sự suy giảm này diễn ra rõ rệt hơn.

Hiện tượng này có thể giải thích bằng sự thay đổi điện tích bề mặt vật liệu theo pH. Giá trị điểm điện tích bằng không (pH_{PZC}) của VO-MnO₂ được xác định bằng phương pháp chuyển dịch pH (drift method), với kết quả $pH_{PZC} = 4,2$ (Hình 5). Khi pH dung dịch nhỏ hơn 4,2, bề mặt vật liệu mang điện tích dương, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ các anion Cr(VI) như $HCrO_4^-$ và $Cr_2O_7^{2-}$ thông qua tương tác tĩnh điện. Ngược lại, khi pH lớn hơn 4,2, bề mặt vật liệu mang điện tích âm, gây ra lực đẩy tĩnh điện đối với các anion Cr(VI), từ đó làm giảm hiệu quả hấp phụ.

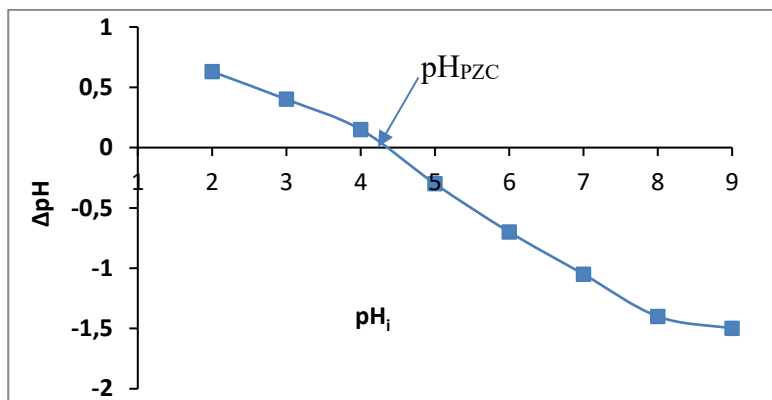
Ngoài ra, ở pH cao, nồng độ ion OH^- tăng lên có thể cạnh tranh với Cr(VI) trong việc chiếm giữ các vị trí hoạt hóa trên bề mặt vật liệu, góp phần làm giảm hiệu quả hấp phụ Cr(VI). Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về vật liệu MnO₂ biến tính sinh học, nhấn mạnh vai trò quan trọng của tương tác điện tích trong cơ chế hấp phụ (Han & cs., 2018; Fu & cs., 2011).

Sự suy giảm hiệu quả hấp phụ theo pH cũng được giải thích bởi sự thay đổi dạng tồn tại của Cr(VI) trong dung dịch cùng đặc tính bề mặt của vật liệu hấp phụ. Trong môi trường acid (pH < 6), Cr(VI) chủ yếu tồn tại dưới dạng $HCrO_4^-$ và $Cr_2O_7^{2-}$, trong khi ở pH kiềm (pH > 6), dạng CrO_4^{2-} chiếm ưu thế (Chen et al., 2021). Phản ứng chuyển đổi này được mô tả như sau:



Đồng thời, trong môi trường acid, bề mặt oxide kim loại như MnO₂ bị proton hóa, tạo thành các nhóm mang điện tích dương ($-OH_2^+$) (Han & cs., 2018). Sự tương tác giữa bề mặt tích điện dương và các anion Cr(VI) như $HCrO_4^-$ giúp tăng cường quá trình hấp phụ thông qua lực hút tĩnh điện. Khi pH tăng lên, bề mặt vật liệu mang điện tích âm do quá trình khử proton từ các nhóm chức bề mặt, đồng thời Cr(VI) chuyển sang dạng CrO_4^{2-} có điện tích âm cao hơn, dẫn đến lực đẩy tĩnh điện và giảm hiệu suất hấp phụ (Labied & cs., 2018). Hơn nữa, sự cạnh tranh giữa ion Cr(VI) và OH^- trên các vị trí hoạt động của vật liệu cũng là nguyên nhân làm giảm dung lượng hấp phụ ở pH cao (Fu et al., 2011).

Từ các phân tích trên, có thể kết luận rằng pH = 3 là điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ Cr(VI) bằng vật liệu VO-MnO₂, với cơ chế hấp phụ chủ yếu dựa trên tương tác tĩnh điện giữa bề mặt proton hóa và các anion Cr(VI) dạng HCrO₄⁻. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu về vật liệu vỏ ốc từ tính và vỏ ốc nước ngọt (Nguyen & cs., 2020; Mohagheghian & cs., 2017).



Hình 5. Đồ thị xác định điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của vật liệu VO-MnO₂

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và động học hấp phụ Cr(VI)

Thời gian tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và dung dịch chứa Cr(VI) là yếu tố quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất xử lý kim loại nặng.

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng hấp phụ

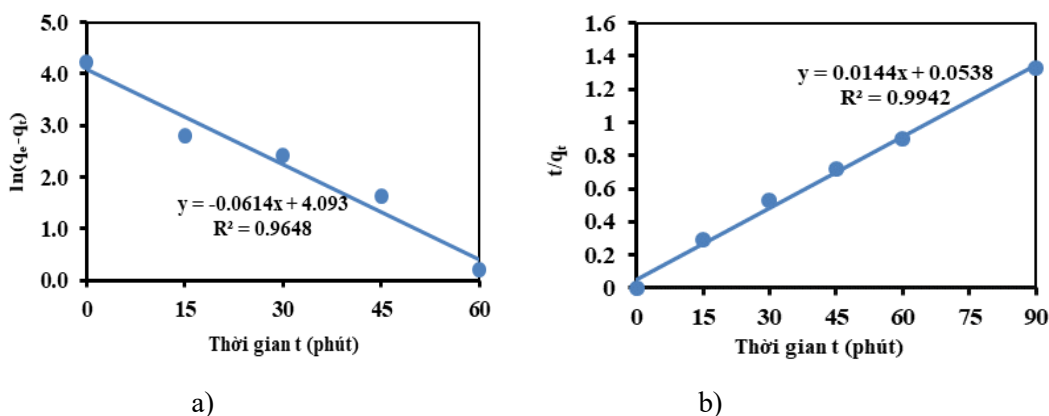
Thời gian (phút)	C_i (mg/L)	Dung lượng hấp phụ (q_t , mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
0	0	0	0
15	19,26	30,74	61,48
30	16,08	33,92	67,84
45	12,42	37,58	75,16
60	10,11	39,89	79,78
90	9,08	40,92	81,24
120	9,41	40,59	81,18
150	9,43	40,57	81,14

Số liệu từ Bảng 3 cho thấy dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong giai đoạn đầu và đạt trạng thái cân bằng sau khoảng 60 phút. Cụ thể, lượng Cr(VI) được hấp phụ tăng từ 0 lên 33,92 mg/g trong 30 phút đầu tiên, đạt 37,58 mg/g ở phút thứ 45 và đạt cực đại 40,92 mg/g sau 90 phút. Sau thời điểm này, dung lượng hấp phụ không thay đổi đáng kể, cho thấy hệ thống đã đạt gần đến trạng thái bão hòa.

Quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu VO-MnO₂ có thể chia thành hai giai đoạn chính. Giai đoạn đầu là sự hấp phụ nhanh, xảy ra do sự hiện diện của nhiều vị trí hoạt động trống trên

bề mặt vật liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho các ion Cr(VI) tiếp cận và liên kết với các nhóm chức năng hoạt hóa. Khi các vị trí này dần bị chiếm giữ, quá trình chuyển sang giai đoạn thứ hai với tốc độ hấp phụ chậm hơn, do sự suy giảm số lượng tâm hoạt động còn lại và cạnh tranh giữa các ion trong dung dịch. Cơ chế hai giai đoạn này phù hợp với các báo cáo trước đây về động học hấp phụ ion kim loại nặng trên vật liệu nền sinh học hoặc vật liệu đã biến tính (Fu & cs., 2011).

Để phân tích cơ chế kiểm soát tốc độ phản ứng trong quá trình hấp phụ Cr(VI), hai mô hình động học hấp phụ bậc nhất và bậc hai được áp dụng để mô phỏng dữ liệu thực nghiệm (Hình 6). Các thông số động học thu được từ hai mô hình được tổng hợp trong Bảng 3, cho phép đánh giá mức độ phù hợp của từng mô hình với quá trình hấp phụ trên vật liệu VO-MnO₂.



Hình 6. Đồ thị tuyến tính của mô hình động học biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) cho quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu VO-MnO₂.

Bảng 4. Các thông số động học theo các phương trình biểu kiến khi hấp phụ Cr(VI)

Phương trình	Hằng số tốc độ (k)	$q_{e(t)}$ (mg/g)	R^2
Bậc 1	0,0565 phút ⁻¹	34,41	0,9682
Bậc 2	0,00608 g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹	42,02	0,9937

Quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu VO-MnO₂ được khảo sát theo hai mô hình động học biểu kiến bậc nhất và biểu kiến bậc hai. Kết quả cho thấy mô hình biểu kiến bậc hai mô tả dữ liệu tốt hơn, với hệ số tương quan ($R^2 = 0,9937$) cao hơn mô hình biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,9686$) và giá trị q_e gần sát với thực nghiệm ($q_{e(t)} = 40,92$ mg/g). Nhiều nghiên cứu gần đây ghi nhận rằng mô hình biểu kiến bậc hai thường đặc trưng cho cơ chế hấp phụ hóa học trong xử lý Cr(VI) trên vật liệu nền MnO₂ hoặc vật liệu sinh học biến tính (Pazoki & cs., 2025; Zhu & cs., 2020).

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng

Khối lượng VO-MnO₂ ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cr(VI). Khi tăng khối lượng từ 0,03 g lên 0,08 g, hiệu suất loại bỏ tăng nhưng dung lượng hấp phụ riêng (q_e) lại giảm (Bảng 5). Ở khối lượng thấp, q_e cao do số tâm hấp phụ ít; trong khi đó, khối lượng lớn tạo ra nhiều tâm hoạt động hơn nhưng dẫn đến hiện tượng chồng lấp và bão hòa bề mặt, làm giảm hiệu quả sử dụng (Zhou & cs., 2021). Kết quả phù hợp với các nghiên cứu trước

(Rajendran & cs., 2019; Babel & cs., 2003). Khối lượng 0,05 g được xác định là tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo nhờ hiệu suất cao và q_e ổn định.

Bảng 5. Ảnh hưởng của khối lượng VO-MnO₂ đến dung lượng hấp phụ

Lượng chất hấp phụ (mg)	Nồng độ cân bằng C_e (mg/L)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ H (%)
0,03	20,90	20,90	58,20
0,04	13,56	13,56	72,88
0,05	9,08	9,08	81,84
0,06	9,12	8,22	83,56
0,07	8,45	7,45	85,10
0,08	8,21	6,11	87,78

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cr(VI)

Nồng độ ban đầu Cr(VI) ảnh hưởng trực tiếp đến dung lượng và cơ chế hấp phụ. Dữ liệu từ Bảng 6 cho thấy khi nồng độ tăng từ 30 lên 70 mg/L, dung lượng hấp phụ (q_e) tăng từ 27,98 mg/g lên 45,09 mg/g, do gradient nồng độ lớn thúc đẩy quá trình vận chuyển và liên kết ion Cr(VI) với các tâm hoạt động trên bề mặt VO-MnO₂.

Bảng 6. Ảnh hưởng của nồng độ chất hấp phụ đến dung lượng hấp phụ

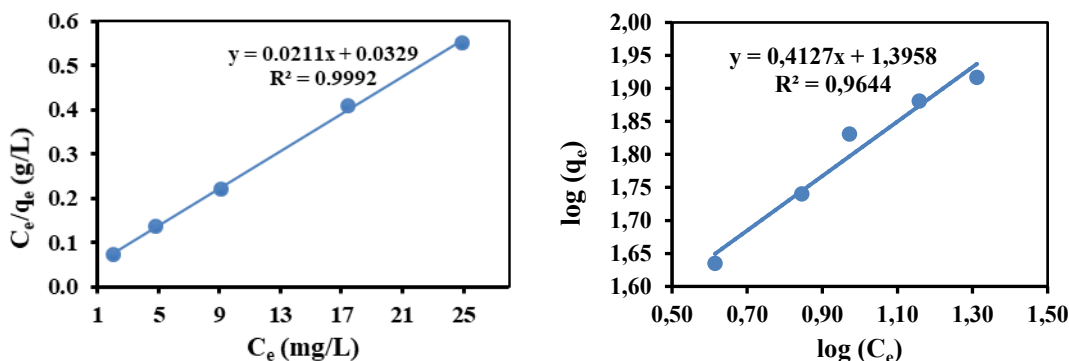
Nồng độ Cr(VI) (mg/L)	Nồng độ cân bằng C_e (mg/L)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
30	2,02	27,98	93,27
40	4,81	35,19	87,98
50	9,08	40,92	81,84
60	17,41	42,59	70,98
70	24,91	45,09	64,41

Tuy nhiên, tốc độ tăng q_e chậm dần ở nồng độ cao, phản ánh xu hướng bão hòa bề mặt – phù hợp với cơ chế hấp phụ đơn lớp theo mô hình Langmuir (Labied & cs., 2018). Ngoài ra, hiệu ứng che chắn tĩnh điện và cạnh tranh giữa các ion Cr(VI) cũng có thể góp phần làm giảm hiệu suất tương đối.

3.2.5. Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ

Để đánh giá cơ chế hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu VO-MnO₂, các mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được áp dụng để xử lý dữ liệu thực nghiệm (Hình 7 và Bảng 7). Kết quả cho thấy mô hình Langmuir mô tả quá trình hấp phụ với độ chính xác cao hơn, thể hiện qua hệ số tương quan $R^2 = 0,9992$. Điều này phản ánh rõ bản chất hấp phụ đơn lớp xảy

ra trên bề mặt đồng nhất của vật liệu. Dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Langmuir đạt 47,39 mg/g, cho thấy hiệu suất hấp phụ Cr(VI) cao của vật liệu VO-MnO₂. Theo giả thiết của Langmuir, các vị trí hấp phụ là tương đương và độc lập, và quá trình hấp phụ diễn ra mà không có sự tương tác giữa các phân tử đã được hấp phụ (Labied & cs., 2018).



a) Phương trình Langmuir

b) Phương trình Freundlich

Hình 7. Dạng tuyến tính của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Cr (VI) lên vật liệu VO-MnO₂: phương trình Langmuir (a) và phương trình Freundlich (b)

Bảng 7. Các thông số hấp phụ Cr (VI) trên vật liệu VO-MnO₂ theo mô hình Langmuir và Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt	Tham số	Giá trị	R ²
Mô hình Langmuir	q_m	47,39	0.9992
	K_L	0,641	
	R_L	0,030	
Mô hình Freundlich	K_F	25,56	0,9499
	n	5,39	

Trong khi đó, mô hình Freundlich cũng được sử dụng nhằm mô tả đặc tính dị thể của bề mặt vật liệu. Thông số $K_F = 25,56$ và hệ số $n = 5,39$ cho thấy quá trình hấp phụ là thuận lợi về mặt nhiệt động học, đồng thời phản ánh sự không đồng nhất nhất định của các vị trí hấp phụ trên bề mặt (Chen & cs., 2021). Tuy nhiên, mô hình Freundlich có hệ số tương quan thấp hơn ($R^2 = 0,9499$), cho thấy độ phù hợp với dữ liệu thực nghiệm không cao bằng Langmuir. Điều này củng cố kết luận rằng cơ chế hấp phụ chủ yếu là đơn lớp, diễn ra trên bề mặt tương đối đồng nhất của vật liệu.

Những kết quả thu được tương đồng với các nghiên cứu trước đó về hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu oxide kim loại chuyển tiếp, trong đó mô hình Langmuir thường cho thấy mức độ phù hợp cao và cơ chế hấp phụ được chi phối bởi tương tác tĩnh điện hoặc liên kết hóa học giữa các ion Cr(VI) và nhóm chức bề mặt hoạt động (Vu & cs., 2019; Mondal & cs., 2020).

Để đánh giá hiệu quả tương đối, dung lượng hấp phụ cực đại Cr(VI) (q_{max}) của vật liệu VO-MnO₂ được so sánh với một số vật liệu nền CaCO₃ khác, bao gồm vỏ ốc nước ngọt, vỏ ốc biển tính Fe₃O₄ và vỏ sò điệp biển tính Fe₃O₄, như trình bày trong Bảng 8. Kết quả cho thấy vật liệu VO-MnO₂ có dung lượng hấp phụ tương đương hoặc vượt trội so với các vật liệu cùng nền. Điều này chứng minh rằng việc biến tính vật liệu CaCO₃ tự nhiên bằng oxide kim loại

chuyển tiếp như MnO_2 có thể cải thiện đáng kể hiệu quả xử lý ion kim loại nặng, từ đó nâng cao tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải ô nhiễm Cr(VI) .

Bảng 8. Dung lượng hấp phụ Cr(VI) trên VO- MnO_2 so với các vật liệu khác

Vật liệu hấp phụ	Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{max} , mg/g)
VO- MnO_2	47,39 (trong nghiên cứu này)
Vỏ ốc nước ngọt	8,85 mg/g (Vu & cs., 2019)
Vỏ ốc - Fe_3O_4	46,08 mg/g (Nguyen & cs., 2020)
Vỏ sò điệp- Fe_3O_4	34,48 mg/g (Mohagheghian & cs., 2017)

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu hấp phụ tổ hợp VO- MnO_2 đã được tổng hợp thành công từ vỏ ốc bươu đen (*Pila polita*) thông qua phương pháp thủy nhiệt sử dụng KMnO_4 trong môi trường axit HCl . Phân tích đặc trưng cho thấy sự hình thành MnO_2 trên nền CaCO_3 tự nhiên với cấu trúc xốp và diện tích bề mặt lớn. Vật liệu thể hiện hiệu quả hấp phụ Cr(VI) cao, với dung lượng cực đại đạt 47,39 mg/g, mô tả tốt theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,9992$), cho thấy cơ chế hấp phụ đơn lớp. Quá trình động học tuân theo mô hình biểu kiến bậc hai, cho thấy cơ chế hấp phụ chủ yếu diễn ra thông qua tương tác hóa học giữa chất hấp phụ và ion kim loại. Các điều kiện ảnh hưởng như pH, thời gian, nồng độ và liều lượng chất hấp phụ đều đã được tối ưu, trong đó pH = 3 và thời gian cân bằng 90 phút là điều kiện tối ưu. Với hiệu suất cao, nguyên liệu sẵn có, giá thành thấp và thân thiện với môi trường, vật liệu VO- MnO_2 cho thấy tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý nước thải ô nhiễm Cr(VI) và các kim loại nặng khác.

Tài liệu tham khảo

- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3), 219–243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
- Chen, J., & Tian, Y. (2021). Hexavalent chromium reducing bacteria: Mechanism of reduction and characteristics. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 20981–20997. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13325-7>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Han, J., & Ro, H.-M. (2018). Interpreting competitive adsorption of arsenate and phosphate on nanosized iron (hydr)oxides: Effects of pH and surface loading. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(28), 28572–28582. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2897-y>.
- Kanamarlapudi, S. L. R. K., Chintalpudi, V. K., & Muddada, S. (2018). Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. In *Biosorption* (pp. 70–119). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77315>
- Krstić, V., Urošević, T., & Pešovski, B. (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*, 192, 273–287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>.
- Labied, R., Benturki, O., Hamitouche, A.-E., & Donnot, A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (*Ziziphus*

- jujuba cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 102–109. <https://doi.org/10.1177/0263617417750739>.
- Li, Y., Xiao, S., Zhang, X., Qu, J., & Ren, Y. (2023). A study on the soil passivation of nano-manganese dioxide-modified biochar under high-arsenic water irrigation. *Applied Sciences*, 13(17), 9606. <https://doi.org/10.3390/app13179606>.
- Liang, J., Li, X., Yu, Z., Zeng, G., Luo, Y., Jiang, L., Yang, Z., Qian, Y., & Wu, H. (2017). Amorphous MnO₂ modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb(II) and Cd(II). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5049–5058. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00434>
- Mohagheghian, A., Vahidi-Kolur, R., Pourmohseni, M., Yang, J. K., & Shirzad-Siboni, M. (2017). Application of Scallop shell-Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 38(12), 1490–1499. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.120>
- Mondal, N. K., & Chakraborty, S. (2020). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 10(2), 61. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1142-2>
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Nguyen, T. V., & Bui, X. T. (2020). Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using a Magnetite Snail Shell. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(28). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4406-4>
- Okon-Akan, O. A., Oluwasogo, O., Oladayo, O. K., Omoogun, A., George, A. A., Opatola, E., Orah, R. F., Isukuru, E. J., Ede, I. C., Oluwayomi, O. T., Okolie, J. A., & Omotayo, I. A. (2023). Remediation of heavy metals using biomass-based adsorbents: Adsorption kinetics and isotherm models. *Clean Technologies*, 5(3), 934–960. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol5030047>
- Pazoki, H., & Anbia, M. (2025). *Kinetic and isotherm studies of Cr(VI) adsorption from aqueous media by using a synthetic chitosan-allophane nanocomposite*. Scientific Reports, 15(1), 11088. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-72839-5>.
- Vu, X. H., Nguyen, L. H., Van, H. T., Nguyen, D. V., Nguyen, T. H., & Nguyen, Q. T. (2019). Adsorption of Chromium(VI) onto Freshwater Snail Shell-Derived Biosorbent from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Journal of Chemistry, Article ID 3038103*. <https://doi.org/10.1155/2019/3038103>.
- Yang, R., Fan, Y., Ye, R., Tang, Y., Cao, X., Yin, Z., & Zeng, Z. (2021). MnO₂-Based Materials for Environmental Applications. *Advanced Materials*, 33(9), 2004862. <https://doi.org/10.1002/adma.202004862>.
- Zhou, H., Zhu, X., & Chen, B. (2020). Magnetic biochar supported α -MnO₂ nanorod for adsorption enhanced degradation of 4-chlorophenol via activation of peroxydisulfate. *Science of the Total Environment*, 724, 138278. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138278>.
- Zhu, Y., Dai, W., Deng, K., Pan, T., & Guan, Z. (2020). Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution by Fe–Mn oxide-modified biochar. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(2), 61. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4432-2>.