

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH QUẶNG PYROLUSITE ỨNG DỤNG LÀM CHẤT HẤP PHỤ ĐỂ LOẠI BỎ ION KIM LOẠI Pb(II) VÀ Cd(II) TRONG NƯỚC

STUDY ON MODIFICATION OF PYROLUSITE ORE APPLIED AS AN ADSORBENT TO REMOVE HEAVY METALS ION Pb(II), Cd(II) IN WATER

Phạm Thị Thu Giang^{1,*},
Vũ Thị Hòa¹, Bùi Mạnh Tài¹

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.093>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, quặng pyrolusite được biến tính rất đơn giản bằng dung dịch NaOH, HCl và nhiệt độ 500°C trong 2h. Mẫu pyrolusite biến tính có kích thước hạt nhỏ, khả năng đồng đều và diện tích bề mặt được cải thiện (25m²/g). Mẫu pyrolusite biến tính được ứng dụng để hấp phụ các ion Pb²⁺, Cd²⁺ với dung lượng hấp phụ cực đại 41,84mg/g ion Pb(II) và 69,93mg/g ion Cd(II). Các giá trị pH và thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất loại bỏ ion kim loại nặng đã được khảo sát. Trong điều kiện tối ưu (nồng độ ion kim loại 20mg/L và pH = 5), mẫu pyrolusite có thể loại bỏ tới 82,26% và 67,87% ion kim loại Pb(II), Cd(II), tương ứng. Quá trình hấp phụ ion Pb(II) và Cd(II) trên pyrolusite biến tính tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Từ khóa: Quặng pyrolusite, hấp phụ ion Pb²⁺; Cd²⁺; mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

ABSTRACT

In this study, pyrolusite ore was simply modified by NaOH, HCl solutions and at 500°C for 2h. The modified pyrolusite sample has a small, fairly uniform particle size and an improved surface area (25m²/g). Modified pyrolusite sample were applied to adsorb Pb²⁺ and Cd²⁺ ions with the maximum adsorption capacity of 41.84mg/g Pb(II) and 69.93mg/g Cd(II). The pH values and reaction times that directly affect the removal performance of heavy metal ions were investigated. Under optimal conditions (metal ion concentration 20mg/L and pH of 5), pyrolusite samples can remove up to 82.26% and 67.87% of Pb(II), Cd(II) metal ions, respectively. The isothermal adsorption process of Pb(II) and Cd(II) ions on modified pyrolusite follows the Langmuir model.

Keywords: Pyrolusite ore, lead (II) ion adsorption, cadmium (II), Langmuir isotherm adsorption model.

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: phamthugiang78@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/10/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 25/11/2022

Ngày chấp nhận đăng: 26/4/2023

1. MỞ ĐẦU

Nguồn nước sạch trên thế giới ngày càng suy giảm rõ rệt do các hoạt động công nghiệp hóa của con người [1].

Trong đó phải kể đến một số tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước hiện nay như Asen (As), thuốc nhuộm, thuốc kháng sinh, amoni, kim loại nặng,... [2, 3]. Kim loại nặng được xem là một trong những chất gây ô nhiễm nguồn nước nhất do nó có độc tính cao, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và động vật ngay cả ở nồng độ rất thấp [4]. Do đó, các phương pháp xử lý kim loại nặng trong nguồn nước được các nhà nghiên cứu quan tâm và phát triển. Hiện nay, các phương pháp để loại bỏ kim loại nặng ra khỏi nguồn nước như đông tụ hóa học, thẩm thấu ngược, trao đổi ion, màng lọc và phương pháp hấp phụ [5]. Trong các phương pháp trên, phương pháp hấp phụ mang lại hiệu quả cao, tiết kiệm chi phí [6]. Một số các vật liệu được sử dụng để hấp phụ kim loại nặng bao gồm than hoạt tính, khoáng sét, boehmite, oxide iron, nhựa trao đổi ion [7]. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ, tính chọn lọc, tốc độ hấp phụ của các loại vật liệu này thấp, do đó kém hiệu quả kinh tế và triển khai ứng dụng thực tế. Gần đây, một số loại khoáng sét như bentonite, halloysite, diatomite và dolomite được ứng dụng trong xử lý môi trường [8]. Thật vậy, Manh và cộng sự [3] đã biến tính dolomite với Co₃O₄ và Fe₂O₃ để làm chất xúc tác loại bỏ amoni trong nước. Yan và cộng sự [9] đã chế tạo vật liệu aluminosilicat từ khoáng sét halloysite với diện tích bề mặt BET là 524,6m²/g và thể tích lỗ 0,87cm³/g ứng dụng làm chất hấp phụ. Y Fransiscus và cộng sự đã sử dụng quặng pyrolusite tự nhiên để hấp phụ ion Cd(II), Pb(II) [10]. Geng Chen và cộng sự [11] tách Mn từ quặng pyrolusite để làm chất xúc tác và chất hấp phụ. Sun và cộng sự [12] đã sử dụng quặng pyrolusite để hấp phụ đồng thời NO_x và SO₂ từ khí thải của nhà máy. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng nguồn nguyên liệu pyrolusite có sẵn, dồi dào và rẻ tiền để biến tính tạo ra vật liệu hấp phụ ion kim loại nặng (Pb, Cd). Quặng pyrolusite được biến tính với HCl, NaOH và xử lý nhiệt ở 500°C. Quặng pyrolusite biến tính được đặc trưng bởi các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), tán xạ năng lượng tia X (EDS), đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ (BET). Vật liệu pyrolusite biến tính được ứng dụng trong loại bỏ ion kim loại nặng ra

khỏi môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng của pH, thời gian hấp phụ kim loại nặng cũng đã được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Quặng pyrolusite (Trà Lĩnh - Cao Bằng), natri hydroxide (NaOH, 98%, Trung Quốc), axit hydrochloric (HCl 36%, Trung Quốc), dung dịch $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ 1000ppm (Đức), nước cất.

2.2. Quy trình biến tính quặng pyrolusite

Quặng pyrolusite được nghiền nhỏ và khuấy với 100mL dung dịch NaOH 0,01M trong 1h. Tiếp theo, hỗn hợp trên được lọc rửa đến môi trường trung tính. Mẫu chất rắn này tiếp tục khuấy với 100mL dung dịch HCl 0,01M trong 1h. Chất rắn tiếp tục được lọc rửa đến môi trường trung tính và sấy khô qua đêm. Sau đó, chất rắn được nung ở nhiệt độ 500°C trong 2h để thu được vật liệu pyrolusite biến tính.

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu pyrolusite biến tính

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu pyrolusite biến tính được phân tích trên máy đo nhiễu xạ D8 Advance (Bruker, Đức) với $CuK\alpha$ là nguồn bức xạ ($\lambda = 0,154\ 06nm$ và khoảng cách $2\theta \sim 2-50^\circ$). Hình thái của các mẫu pyrolusite biến tính được đặc trưng bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS) được sử dụng để xác định thành phần của các nguyên tố trong mẫu pyrolusite biến tính trên thiết bị JEOL JED-2300. Diện tích bề mặt (S_{BET}), tổng thể tích lỗ (V_{pore}) và đường kính lỗ trung bình BJH được phân tích trên thiết bị Tristar-3000 (Micromeritics-USA) với N_2 hấp phụ ở 77K.

2.4. Vật liệu pyrolusite biến tính hấp phụ kim loại nặng

25mg chất hấp phụ pyrolusite thô và pyrolusite biến tính được thêm vào trong 25mL dung dịch Pb^{2+} 20mg/L và Cd^{2+} 20mg/L. Dung dịch được khuấy đều với tốc độ 480 vòng/phút và sau các khoảng thời gian 3h lấy ra 2mL dung dịch phản ứng. Nồng độ của Pb^{2+} và Cd^{2+} trước và sau hấp phụ được xác định theo phương pháp AAS. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ của các mẫu vật liệu được tính theo công thức:

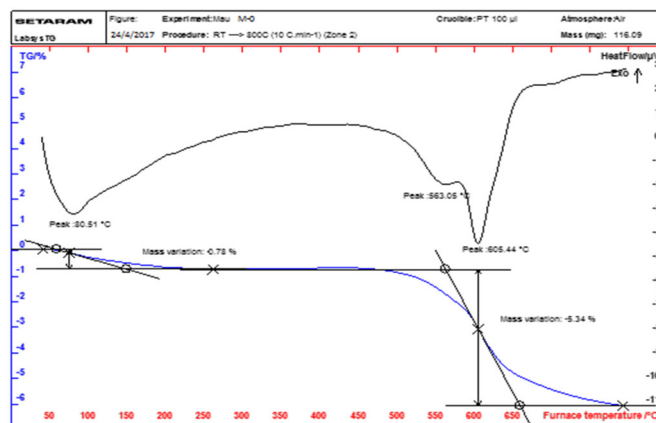
$$H = \frac{(C_0 - C_f) \cdot 100\%}{C_0}, (\%) \quad q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m}, (mg/g)$$

Trong đó: q: Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), H: Hiệu suất hấp phụ (%), C_0 : Nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/L), C_f : 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).

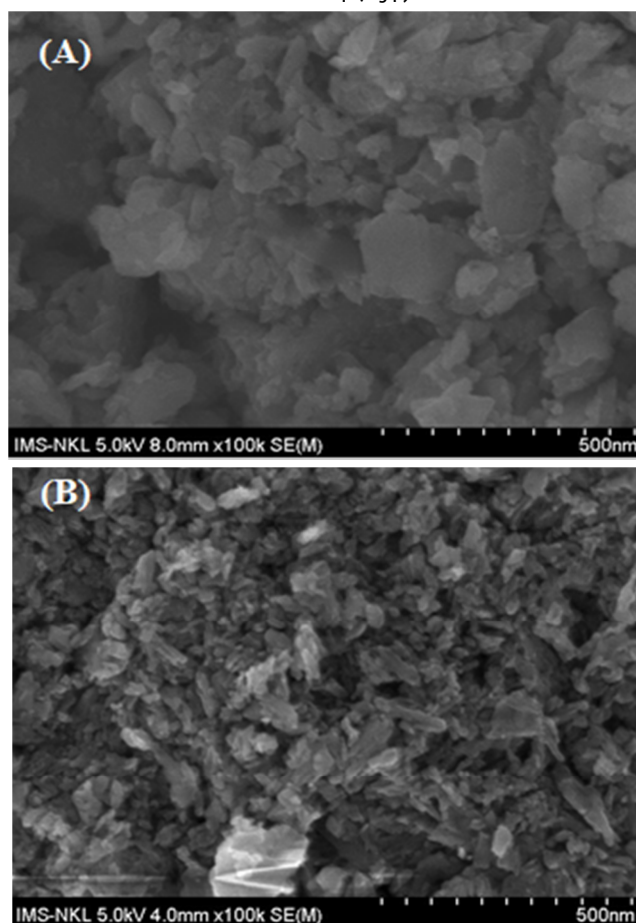
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và DTA từ nhiệt độ phòng đến 800°C trong không khí của mẫu quặng pyrolusite được thể hiện ở hình 1. Trong hình 1, mẫu quặng pyrolusite có 3 giai đoạn mất khối lượng. Cụ thể, ở giai đoạn đầu sự sụt giảm trọng lượng khoảng 0,78% ở nhiệt độ dưới 200°C có thể là do sự loại bỏ nước bị hấp phụ trong các mao quản của quặng pyrolusite. Sự mất mát 5,34%

trọng lượng tiếp theo trong khoảng 550 - 750°C bắt nguồn từ sự phá vỡ các liên kết giữa các liên kết hữu cơ và các nút kim loại vô cơ [13]. Giai đoạn thứ ba, không quan sát thấy sự thay đổi % khối lượng trong mẫu. Giảm đồ DTA nhận thấy xuất hiện ba peak ở 80, 563 và 605°C trong mẫu được cho là quá trình thu nhiệt. Trong giảm đồ DTA, trong khoảng nhiệt độ 700°C xuất hiện vùng peak tỏa nhiệt có thể do quá trình chuyển pha của vật liệu. Từ kết quả TGA và DTA cho thấy quặng pyrolusite không bị thay đổi cấu trúc ở nhiệt độ dưới 650°C. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ nung là 500°C để biến tính quặng pyrolusite.

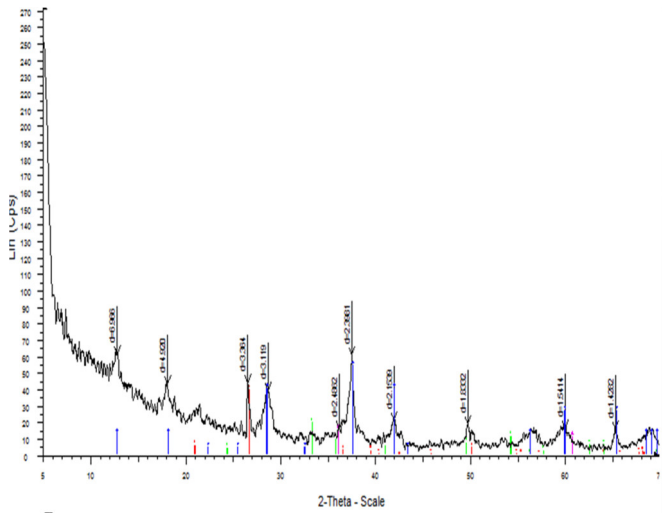


Hình 1. Giảm đồ TGA và DTA của mẫu quặng pyrolusite



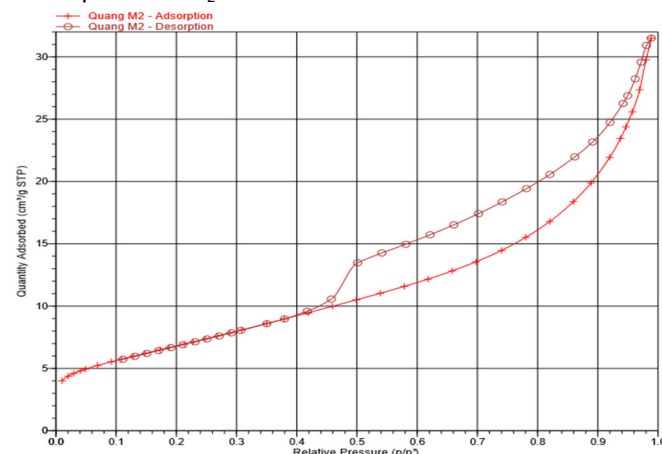
Hình 2. Ảnh SEM của mẫu quặng pyrolusite thô (A) và sau biến tính (B)

Ảnh SEM của mẫu quặng pyrolusite trước và sau biến tính được bình bày ở hình 2. Trong hình 2, nhận thấy mẫu quặng pyrolusite thô có các hạt kích thước lớn (0,2 - 0,4µm) và không đồng đều. Trong khi đó, mẫu quặng pyrolusite sau biến tính có các hạt nhỏ hơn, tương đối đồng đều và cấu trúc bề mặt xốp do đã loại bỏ các tạp chất, các chất hữu cơ đã bị phân hủy trong quá trình nung.



Hình 3. Giải đồ XRD của mẫu pyrolusite biến tính

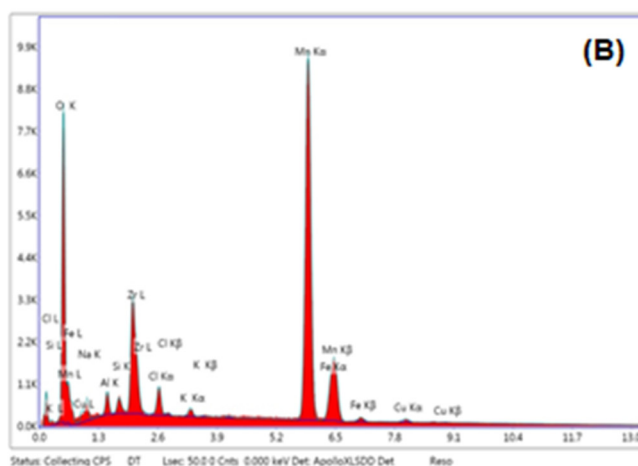
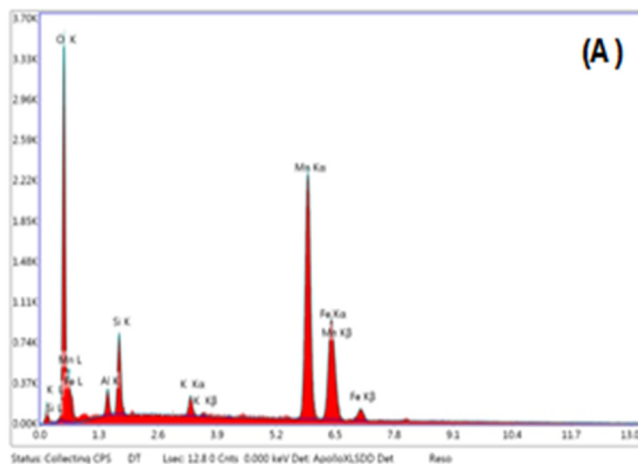
Giải đồ XRD dạng bột của mẫu quặng pyrolusite biến tính được thể hiện trong hình 3. Trong hình 3, mẫu XRD của mẫu quặng pyrolusite biến tính có các peak ở 2θ ~ 18,1°; 28,5°; 37,6° đặc trưng cho cấu trúc của pha MnO₂ [14]. Ngoài ra, các peak ở góc 2θ ~ 18,1°; 28,5°; 37,6° đặc trưng cho cấu trúc của pha Fe₂O₃ và FeO trong mẫu quặng pyrolusite biến tính [15]. Hơn nữa, xuất hiện một peak có cường độ cao ở góc 2θ ~ 26,8° đặc trưng của pha quartz có thành phần là SiO₂.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu pyrolusite biến tính

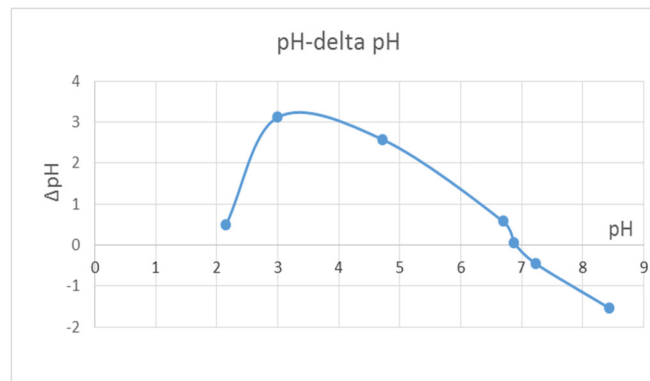
Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N₂ và đường phân bố kích thước lỗ của quặng pyrolusite biến tính được trình bày ở hình 4. Như được trình bày trong hình 4, đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ của mẫu pyrolusite biến tính thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ ở tỉ lệ áp suất P/P₀ 0,45 - 1 hiển thị

một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mesoporous. Mẫu pyrolusite biến tính có diện tích bề mặt 25m²/g, thể tích lỗ xốp 0,048cm³/g và đường kính trung bình lỗ xốp 7,68nm.



Hình 5. Giải đồ EDS của mẫu quặng pyrolusite thô (A) và quặng pyrolusite biến tính (B)

Giải đồ EDS của mẫu quặng pyrolusite thô và quặng pyrolusite biến tính được trình bày trong hình 5. Trong hình 5 và bảng 1 cho thấy quặng pyrolusite thô có thành phần chính gồm Mn (44,03%), O (29,83%) và Fe (19,01%). Ngoài ra, trong phổ EDS còn quan sát thấy sự xuất hiện của một số kim loại khác như Al, Si, K trong mẫu quặng pyrolusite biến tính.

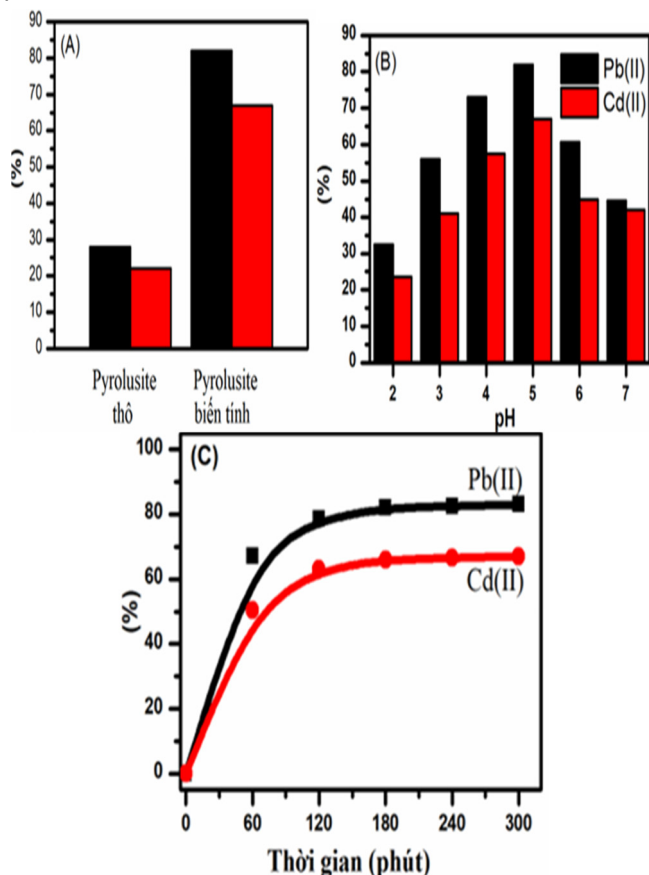


Hình 6. Đồ thị xác định pH_{pzc} của vật liệu pyrolusite biến tính

Bảng 1. Thành phần nguyên tố (% khối lượng) của mẫu pyrolusite và pyrolusite biến tính

Nguyên tố	Mn	Fe	O	Si	Al	K	Cu	Zr	Na	Cl	Tổng
Pyrolusite thô	44,03	19,01	29,83	4,22	1,68	1,24	-	-	-	-	100
Pyrolusite biến tính	52,34	5,62	25,17	0,56	1,17	0,44	0,99	9,05	3,29	1,37	100

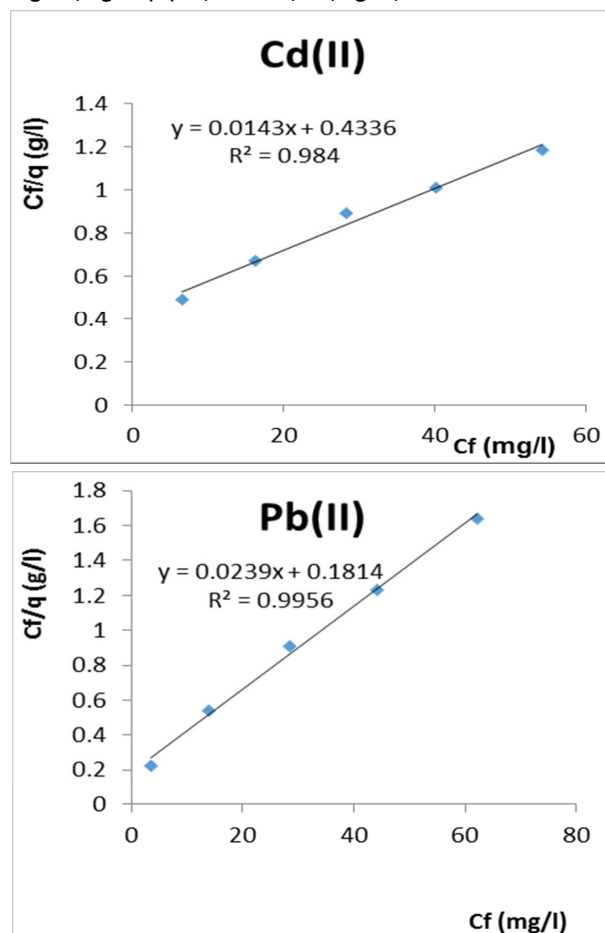
Khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu được thể hiện trong hình 6, điểm đẳng điện (isoelectric point IEP) của vật liệu pyrolusite biến tính là 6,9, do đó ở các giá trị pH < 6,9, vật liệu pyrolusite biến tính tích điện dương và ngược lại ở pH > 6,9 bề mặt vật liệu tích điện âm.



Hình 7. (A) Tỷ lệ loại bỏ kim loại nặng của các mẫu pyrolusite và pyrolusite biến tính; (B) Ảnh hưởng của pH và (C) ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất loại bỏ ion kim loại nặng Cd(II) và Pb(II) của chất hấp phụ pyrolusite biến tính.

Hiệu suất loại bỏ kim loại nặng của các mẫu pyrolusite và pyrolusite biến tính được trình bày trong hình 7A. Ở điều kiện pH = 5, thời gian hấp phụ 2h, tỷ lệ loại bỏ ion kim loại nặng của mẫu pyrolusite thô thấp, loại bỏ 28,26% và 22,37% ion kim loại P(II) và Cd(II), tương ứng. Mẫu pyrolusite biến tính hấp phụ Pb(II) và Cd(II) cao hơn so với khi chưa biến tính, điều này được giải thích bởi kích thước hạt và diện tích bề mặt vật liệu được cải thiện đáng kể. Giá trị pH và thời gian hấp phụ ion kim loại ảnh hưởng trực tiếp đến dung lượng hấp phụ của mẫu pyrolusite biến tính. Ở hình 6 điểm đẳng điện (isoelectric point IEP) của vật liệu pyrolusite biến tính là 6,9, do đó ở các giá trị pH < 6,9, vật liệu pyrolusite biến tính tích điện dương, ngược lại ở

pH > 6,9 bề mặt vật liệu tích điện âm. Trong hình 7C, pH ban đầu ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất loại bỏ ion kim loại nặng của mẫu pyrolusite biến tính. Cụ thể, ở pH trong khoảng 2 - 5 dung lượng hấp phụ ion kim loại tăng kết quả là hiệu suất loại bỏ kim loại nặng tăng từ 32,5% lên 82, 26%. Ngược lại, pH > 7 bề mặt chất hấp phụ chuyển sang điện tích âm, cản trở sự tương tác và tiếp xúc giữa các chất tham gia phản ứng, do đó dung lượng hấp phụ ion kim loại giảm đáng kể. Ở giá trị pH = 5, tuy bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương nhưng ion Pb²⁺ và Cd²⁺ bị thủy phân để hình thành kết tủa Pb(OH)₂, Cd(OH)₂ làm giảm dung lượng hấp phụ ion kim loại. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ các ion ảnh hưởng đến hiệu suất loại bỏ ion kim loại của chất hấp phụ pyrolusite biến tính cũng đã được nghiên cứu (hình 7C). Khi tăng thời gian hấp phụ các ion kim loại, hiệu suất loại bỏ ion kim loại của chất hấp phụ pyrolusite biến tính tăng và ở khoảng thời gian 180 phút dung lượng hấp phụ kim loại nặng đạt bão hòa.



Hình 8. Đồ thị biểu diễn sự hấp phụ đẳng nhiệt của các ion Pb²⁺, Cd²⁺ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Đồ thị hình 8 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ Cd(II) và Pb(II) của mẫu pyrolusite biến tính. Trong hình 8, đường

đẳng nhiệt hấp phụ Pb(II) và Cd(II) của mẫu pyrolusite biến tính có giá trị $y = 0,0239x + 0,1814$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,9956$ và $y = 0,0143x + 0,4336$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,984$. Với hệ số tương quan $R^2 > 0,98$ cho thấy mô hình hấp phụ kim loại nặng Pb(II) và Cd(II) theo mô hình Langmuir. Từ phương trình Langmuir, xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của mẫu pyrolusite biến tính 41,84mg/g đối với Pb^{2+} ; 69,93mg/g đối với Cd^{2+} .

4. KẾT LUẬN

Mẫu pyrolusite được biến tính đơn giản bằng dung dịch NaOH, HCl và bởi nhiệt độ 500 °C trong 2h. Mẫu pyrolusite biến tính không làm thay đổi cấu trúc của khoáng pyrolusite và pyrolusite biến tính có kích thước hạt nhỏ, khá đồng đều và diện tích bề mặt được cải thiện ($25m^2/g$). Mẫu pyrolusite biến tính được ứng dụng để hấp phụ Pb^{2+} , Cd^{2+} với dung lượng hấp phụ cực đại 41,84mg/g Pb(II) và 69,93mg/g Cd(II). Các giá trị pH và thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến tỷ lệ loại bỏ ion kim loại nặng. Ở pH trong khoảng 2 - 5 dung lượng hấp phụ ion kim loại tăng. Ngược lại, pH > 7 bề mặt chất hấp phụ chuyển sang điện tích âm, cản trở sự tương tác và tiếp xúc giữa các chất tham gia phản ứng, do đó dung lượng hấp phụ ion kim loại giảm đáng kể. Trong điều kiện nồng độ ion kim loại 20mg/L và pH = 5, mẫu pyrolusite có thể loại bỏ tới 82,26% ion kim loại Pb(II). Quá trình hấp phụ ion Pb(II) và Cd(II) trên pyrolusite biến tính tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H.T. Vu, M.B. Nguyen, T.M. Vu, G.H. Le, T.T.T. Pham, T.D. Nguyen, T.A. Vu, 2020. *Synthesis and Application of Novel Nano Fe-BTC/GO Composites as Highly Efficient Photocatalysts in the Dye Degradation*. Topics in Catalysis, 63, 1046–1055. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01289-w>.
- [2]. M.B. Nguyen, G.H. Le, T. Duy, Q.K. Nguyen, T. Trang, T. Pham, T. Lee, T.A. Vu, 2021. *Bimetallic Ag-Zn-BTC/GO composite as highly efficient photocatalyst in the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 dye in water*. Journal of Hazardous Materials, 126560. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126560>.
- [3]. M.B. Nguyen, G.H. Le, T.T.T. Pham, G.T.T. Pham, T.T.T. Quan, T.D. Nguyen, T.A. Vu, 2020. *Novel Nano-Fe₂O₃-Co₃O₄ Modified Dolomite and Its Use as Highly Efficient Catalyst in the Ozonation of Ammonium Solution*. Journal of Nanomaterials, 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/4593054>.
- [4]. K. Jomova, Z. Jenisova, M. Feszterova, S. Baros, J. Liska, D. Hudecova, C.J. Rhodes, M. Valko, 2011. *Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease*. Journal of Applied Toxicology, 31, 95–107. <https://doi.org/10.1002/jat.1649>.
- [5]. N.R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, G. Du Laing, 2015. *Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 13, 1–24. <https://doi.org/10.3390/ijerph13010062>.
- [6]. D. Mohan, C.U. Pittman, 2007. *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review*. Journal of Hazardous Materials, 142, 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>.

[7]. C. Wang, X. Liu, J.P. Chen, K. Li, 2015. *Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66*. Scientific Reports, 5, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep16613>.

[8]. T. Ali-Dahmane, M. Adjdir, R. Hamacha, F. Villieras, A. Bengueddach, P.G. Weidler, 2014. *The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41*. Comptes Rendus Chimie, 17, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.12.017>.

[9]. C. Zhou, T. Sun, Q. Gao, A. Alshameri, P. Zhu, H. Wang, X. Qiu, Y. Ma, C. Yan, 2014. *Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 1073–1079. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.030>.

[10]. X.N. Pham, B.M. Nguyen, H.T. Thi, H. Van Doan, 2018. *Synthesis of Ag-AgBr/Al-MCM-41 nanocomposite and its application in photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene*. Advanced Powder Technology. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.04.019>.

[11]. G. Chen, C. Jiang, R. Liu, Z. Xie, Z. Liu, S. Cen, C. Tao, S. Guo, 2021. *Leaching kinetics of manganese from pyrolusite using pyrite as a reductant under microwave heating*. Separation and Purification Technology, 277, 119472. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119472>.

[12]. W. Yi Sun, S. Lan Ding, S. Shan Zeng, S. Jun Su, W. Ju Jiang, 2011. *Simultaneous absorption of NO_x and SO₂ from flue gas with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone*. Journal of Hazardous Materials, 192, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.104>.

[13]. J. Du, L. Gao, Y. Yang, S. Guo, M. Omran, J. Chen, G. Chen, 2021. *Dielectric characterisation and reduction properties of the blending mixtures of low-grade pyrolusite and waste corn stalks in the microwave field*. Fuel, 305, 121546. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121546>.

[14]. G. Chen, C. Jiang, R. Liu, Z. Xie, Z. Liu, 2021. *Leaching kinetics of manganese from pyrolusite using pyrite as a reductant under microwave heating*. Separation and Purification Technology, 277, 119472. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119472>.

[15]. A. Ruiz-Baltazar, R. Esparza, G. Rosas, R. Pérez, 2015. *Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles*. Journal of Nanomaterials, <https://doi.org/10.1155/2015/240948>.

AUTHORS INFORMATION

Pham Thi Thu Giang, Vu Thi Hoa, Bui Manh Tai

Hanoi University of Industry