

CONFLICTING EFFECTS OF PEI GRAFTING ON THE ADSORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON

Pham Thi Thanh Thanh, Le Quynh Mai, Mai Xuan Dung*

Hanoi Pedagogical University 2

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 23/02/2024 Revised: 29/5/2024 Published: 29/5/2024 KEYWORDS Activated carbon Heavy metal ions Polyethyleneimine Adsorption Surface functionalization	Activated carbon (AC) has been used widely as an adsorbent in environmental treatment thanks to their low-cost and high surface area. To enhance the adsorption capacity to heavy metal ions (HM) in water, the surface of AC is usually functionalized with various organic functional groups that have a high chelating affinity to HM such as hydroxyl, carboxyl, amino, and thiol. Grafting polyethyleneimine (PEI) onto the surface of various adsorbents has been demonstrated to increase their HM removal efficiencies. However, the effects of PEI grafting on the performance of AC have not been fully explored yet. Herein, we grafted PEI onto the surface of oxidized activated carbon (oAC) and compared their porous structure and the adsorption properties toward Cu(II). Nitrogen adsorption-desorption analysis shows that PEI grafting reduces both the surface area and porous volume of the adsorbent by nearly 50%. Nevertheless, the PEI grafting makes the adsorption sites on the adsorbent's surface more homogeneous and increases the adsorption maximum to Cu(II) by 26%. The contradict effects of PEI grafting demonstrated herein could be beneficial to developing AC-based materials for HM removal.

CÁC ẢNH HƯỞNG TRÁI CHIỀU ĐẾN TÍNH CHẤT HẤP PHỤ KHI GẮN PEI LÊN BỀ MẶT THAN HOẠT TÍNH

Phạm Thị Thanh Thanh, Lê Quỳnh Mai, Mai Xuân Dũng*

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 23/02/2024 Ngày hoàn thiện: 29/5/2024 Ngày đăng: 29/5/2024 TỪ KHÓA Than hoạt tính Ion kim loại nặng Polyethyleneimine Hấp phụ Chức năng hóa bề mặt	Than hoạt tính (AC) đã được sử dụng rộng rãi làm vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường do giá thành rẻ và chúng có diện tích bề mặt lớn. Để tăng dung lượng hấp phụ của AC với ion kim loại nặng (HM) trong nước, bề mặt của AC thường được chức năng hóa với các nhóm chức hữu cơ có khả năng tạo phức với HM như nhóm hydroxyl, carboxyl, amino và thiol. Gắn polyethyleneimine (PEI) lên bề mặt vật liệu hấp phụ đã được minh chứng là có thể làm tăng khả năng xử lý HM. Tuy nhiên, ảnh hưởng của PEI đến hiệu suất chưa được mô tả đầy đủ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi gắn PEI lên bề mặt AC đã oxi hóa (oAC) và so sánh cấu trúc xốp, khả năng hấp phụ Cu(II) trong nước của chúng. Phân tích hấp phụ - giải hấp nitrogen cho thấy việc gắn PEI lên bề mặt AC làm giảm diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp gần 50%. Mặc dù vậy PEI lại làm tăng dung lượng hấp phụ cực đại đối với Cu(II) lên 26%. Những ảnh hưởng trái chiều của việc gắn PEI đến AC trình bày trong bài báo này có giá trị cho việc phát triển vật liệu hấp phụ ion kim loại nặng trên cơ sở than hoạt tính.

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9758>

* Corresponding author. Email: xdmai@hpu2.edu.vn

1. Giới thiệu

Than hoạt tính (AC) là vật liệu hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý môi trường vì AC có diện tích bề mặt riêng lớn, có độ bền cơ học cao, tương đối trơ, không độc hại, dễ tái sinh, và có thể tổng hợp lượng lớn từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau, đặc biệt là từ các phế phẩm nông nghiệp [1], [2]. Trong xử lý ô nhiễm nước, với hai nhóm chất ô nhiễm điển hình là ion kim loại nặng (HM) và chất màu hữu cơ, AC cũng được ưu tiên sử dụng ở quy mô xử lý lớn do có ưu điểm về giá thành khi so sánh với các phương pháp khác như xử lý hóa học, màng lọc, điện hóa, và quang xúc tác [3]. Khả năng hấp phụ của AC đối với chất màu hữu cơ phụ thuộc vào lực tương tác giữa chúng bao gồm tương tác van der Waals, lực hút tĩnh điện, hay liên kết hydrogen. Trong khi đó, khả năng hấp phụ HM của AC phụ thuộc vào khả năng tạo liên kết phối trí trên bề mặt AC với HM, lực hút tĩnh điện, và khả năng trao đổi ion [4]–[6].

Để nâng hiệu quả của AC trong hấp phụ ion kim loại nặng trong nước nhiều phương pháp biến tính AC đã được đề xuất, các phương pháp này có thể phân loại thành ba nhóm chính bao gồm 1) biến tính vật lý, 2) tạo composite với chất khác, và 3) biến tính hóa học [7]. Các kỹ thuật vật lý như nhiệt hóa bằng vi sóng, xử lý bằng sóng siêu âm và hoạt hóa với hơi nước ở nhiệt độ cao có thể làm tăng độ xốp và diện tích bề mặt của AC [8], [9] trong khi kỹ thuật như plasma lạnh có thể làm tăng các nhóm chức như carboxyl trên bề mặt AC [10]. Khi các kim loại nặng tồn tại ở dạng anion như asenite, asenate, và chromate chúng có tương tác yếu với AC thông qua lực hút tĩnh điện. Do đó, kết hợp AC với các vật liệu khác như iron oxide có thể làm tăng đáng kể khả năng hấp phụ của composite với các anion HM [11]. Theo hướng biến tính hóa học, bề mặt của AC được gắn các nhóm chức có khả năng tạo liên kết phối trí với HM như thiol [12], amino [13], [14], và carboxyl [15]. Khi mật độ các nhóm chức tăng, đặc biệt là khi khoảng cách giữa các nhóm chức phù hợp để tạo thành liên kết đa phối trí với HM, thì khả năng hấp phụ HM của vật liệu tăng. Theo hướng này, vật liệu được gắn polyethyleneimine (PEI) – một loại polymer có nhiều nhóm chức amino cạnh nhau, đã được minh chứng là có khả năng hấp phụ nhiều loại HM khác nhau trong nước [16]. J. Lan và cộng sự gắn PEI lên AC và cho thấy dung lượng hấp phụ đối với Cu(II) trong nước tăng 239% [17]. Tương tự như vậy, nhóm nghiên cứu của Z. Qin cho thấy khi gắn PEI lên AC làm dung lượng hấp phụ đối với Cd(II) tăng 4 lần [18]. Nghiên cứu của V. E. Pakade và cộng sự cho thấy AC gắn PEI (PEI/AC) có thể hấp phụ Cr(VI) với dung lượng tối đa đạt 114 mg/g [19]. Các nghiên cứu này phần nào cho thấy tiềm năng của vật liệu PEI/AC trong xử lý nước nhiễm HM, tuy nhiên những thông tin về cơ chế liên kết giữa PEI và AC, ảnh hưởng của PEI đến cấu trúc xốp của AC hay khả năng hấp phụ của PEI/AC đối với những HM khác vẫn còn hạn chế so với silica gắn PEI [16], [20], [21].

Trong bài báo này, chúng tôi gắn PEI lên AC thương mại và nghiên cứu ảnh hưởng của PEI đến cấu trúc xốp cũng như khả năng hấp phụ của AC. Sử dụng phương pháp hấp phụ - giải hấp nitrogen và nghiên cứu hấp phụ tĩnh với Cu(II) cho thấy PEI/AC có dung lượng hấp phụ cao hơn so với AC mặc dù việc gắn PEI làm cho diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp giảm.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất và dung môi bao gồm NaOH (AR), HNO₃ (68%), và ethanol (99,7%) do CTCP Tập đoàn Hóa chất Đức Giang sản xuất. Polyethyleneimine (có khối phân tử bằng 600 Dalton), than hoạt tính, dung dịch ammonia 25% và Cu(SO₄).5H₂O (99,9%) của hãng Aladdin được sử dụng trực tiếp không qua bất kỳ khâu tinh chế nào. Các thiết bị bao gồm tủ sấy (Mettler UN75, Đức), lò nung (SH Scientific, Hàn Quốc), máy lắc ngang (Jeiotech, Hàn Quốc), và máy li tâm (Hettich MIKRO, Đức).

2.2. Gắn PEI lên AC

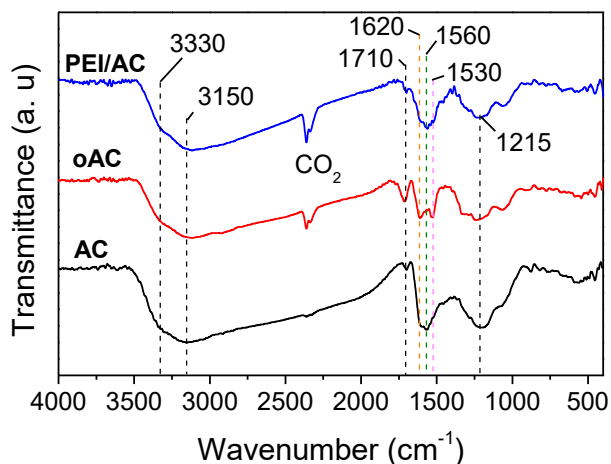
Ngâm 30 g AC trong dung dịch HNO_3 loãng (2% khối lượng) qua đêm, lọc rửa với nước cất rồi cho vào 100 mL dung dịch HNO_3 (20% khối lượng) để tiến hành oxi hóa AC ở 80°C trong thời gian 2 giờ. Lọc rửa AC đã oxi hóa (oAC) với nước cất cho đến khi hết acid và sấy ở 120°C trong 24 giờ để thu oAC khô. Đun nóng hỗn hợp gồm 2,4 g PEI và 12 g oAC trong bình cầu một cổ chứa 70 mL ethanol ở 50°C cho đến khi ethanol bay hoàn toàn. Hỗn hợp rắn sau đó được phân tán vào nước cất, ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trong thời gian 5 phút để loại bỏ dung dịch; chất rắn thu được tiếp tục được phân tán trong nước. Quá trình phân tán – ly tâm như trên được lặp lại 5 lần để loại bỏ PEI không gắn trên AC. Cuối cùng chất rắn được rửa với acetone và sấy ở 50°C qua đêm để thu được PEI/AC khô.

2.3. Đặc trưng cấu trúc vật liệu

Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và sự phân bố kích thước lỗ của oAC và PEI/AC được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp nitrogen trên thiết bị TriStar II 3020 (Micromeritics, Mỹ). Phổ hồng ngoại FT-IR được đo trên máy Spectrum Two (Perkin Elmer, Mỹ).

Để đánh giá khả năng hấp phụ của oAC và PEI/AC, chúng tôi tiến hành hấp phụ dạng mẻ. Cụ thể, 0,1 g vật liệu được cho vào bình tam giác chứa 50 mL dung dịch CuSO_4 có nồng độ C_0 trong khoảng từ 10 đến 100 mg/L rồi lắc ở nhiệt độ phòng với tốc độ 200 chu kỳ/phút trong thời gian 4 giờ. Nồng độ của Cu(II) trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp UV-Vis theo quy trình đã công bố [22]. Độ hấp thụ ở 615 nm được đo trên máy UV-2450 (Shimadzu, Nhật Bản).

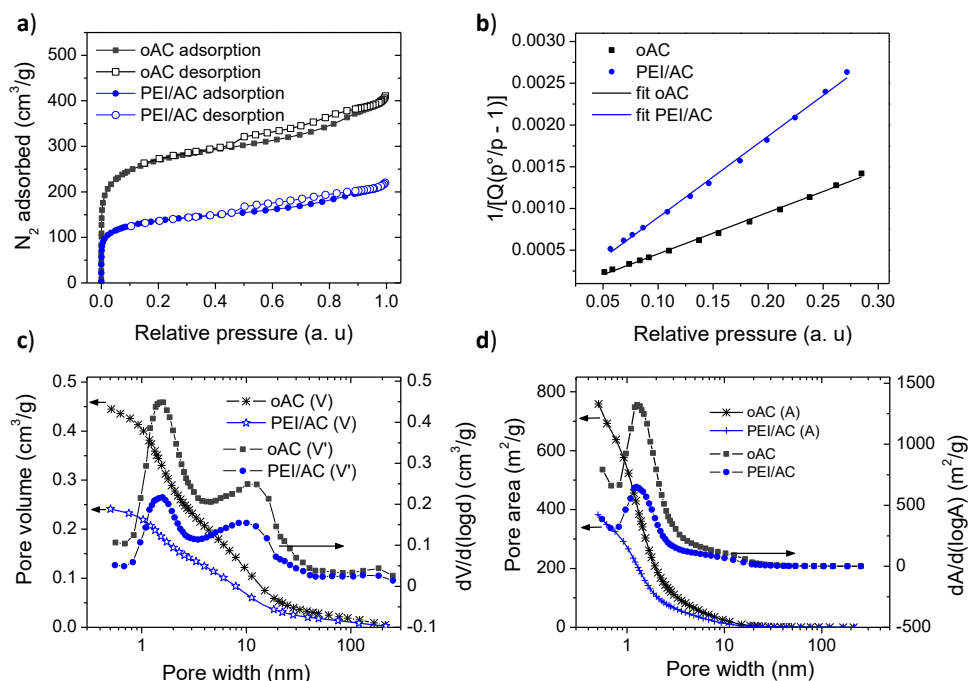
3. Kết quả và thảo luận



Hình 1. Phổ hồng ngoại của than hoạt tính ban đầu (AC), than hoạt tính đã oxi hóa với HNO_3 (oAC), và than hoạt tính gắn polyethyleneimine (PEI/AC)

Phổ hồng ngoại của AC, oAC, và PEI/AC được trình bày trên Hình 1. Cả ba mẫu đều có phổ FT-IR tương tự nhau ở vùng số sóng cao ($>2500\text{ cm}^{-1}$) với một cực đại hấp thụ ở 3150 cm^{-1} và một vai hấp thụ ở 3330 cm^{-1} . Vai hấp thụ ở 3330 cm^{-1} là do các dao động hóa trị (stretching) của liên kết O–H hoặc N–H (trên PEI/AC). Cực đại hấp thụ ở 3150 cm^{-1} là do dao động hóa trị của liên kết C–H của hydrocarbon thơm. Cực đại hấp thụ ở 1710 cm^{-1} xuất phát từ dao động hóa trị của liên kết C=O trong nhóm carboxyl trong khi cực đại hấp thụ ở 1620 cm^{-1} và 1530 cm^{-1} tương ứng với kích thích dao động hóa trị của liên kết C=C thơm và C=C béo. Vùng hấp thụ rộng xung quang 1215 cm^{-1} là do dao động của liên kết C–O. Có thể thấy, khi so với AC, oAC có cường độ hấp thụ ở 1710 cm^{-1} cao hơn, chứng tỏ quá trình oxi hóa AC bằng HNO_3 đã tạo ra nhiều nhóm carboxyl trên bề mặt oAC [23]. Khi phản ứng oAC với PEI, cực đại hấp thụ ở 1710

cm^{-1} giảm đồng thời xuất hiện cực đại hấp thụ mới ở 1560 cm^{-1} , cực đại này có thể là dao động hóa trị của nhóm $\text{C}=\text{O}$ trong amide ($\text{NHC}=\text{O}$, II band). Điều này chứng tỏ các nhóm amino trong PEI đã phản ứng với các nhóm carboxyl trên oAC tạo thành các liên kết amide, liên kết này có vai trò gắn PEI trên bề mặt AC trong PEI/AC [18].



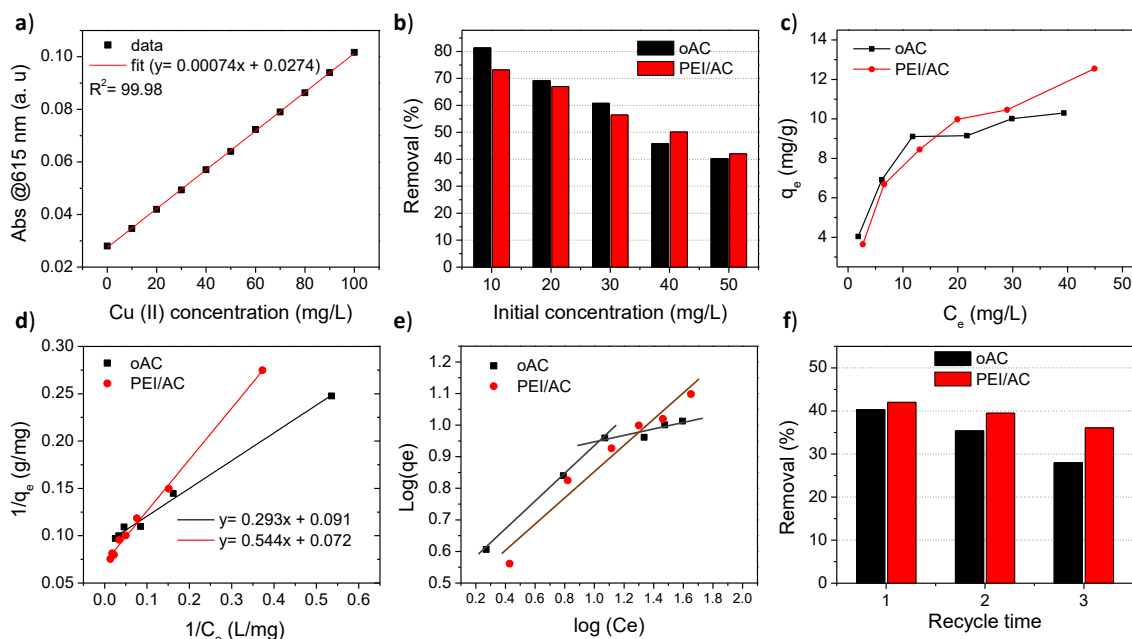
Hình 2. Kết quả phân tích tính chất xốp của vật liệu: a) Giản đồ hấp phụ - giải hấp nitrogen; b) Tính toán diện tích bề mặt theo phương pháp BET; c) Tổng thể tích lỗ xốp (V) và vi phân thể tích theo kích thước lỗ (V'); d) Tổng diện tích bề mặt (A) và vi phân diện tích bề mặt theo kích thước lỗ (A')

oAC và PEI/AC đều có giản đồ hấp phụ - giải hấp nitrogen tương tự nhau ở hai điểm (1) lượng nitrogen hấp phụ tăng nhanh ở áp suất tương đối (p/p_0) thấp ($<0,03$) và (2) cường độ trễ (hysteresis) giữa đường giải hấp và hấp phụ ở p/p_0 trong khoảng từ 0,46 đến 0,95, hình 2a. Theo phân loại của IUPAC [24], (1) tương tự như giản đồ loại I, tương ứng với quá trình hấp phụ N_2 để làm đầy các lỗ vi xốp (microporous) trong khi (2) là do quá trình ngưng tụ N_2 trong các lỗ xốp mao quản trung bình. Lượng N_2 hấp phụ ở p/p_0 thấp được sử dụng để tính diện tích bề mặt theo phương pháp BET (Bmmnauer-Emmett-Teller), sử dụng phương trình (1):

$$\frac{1}{Q\left(\frac{p^0}{p}-1\right)} = \frac{1}{CQ_m} + \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{CQ_m}\right) \frac{p}{p^0} \quad (1)$$

Trong phương trình (1), C là hằng số; Q là thể tích nitrogen hấp phụ và Q_m là thể tích nitrogen hấp phụ đơn lớp cực đại. Tối ưu sự phụ thuộc của $1/[Q(p^0/p - 1)]$ vào p/p^0 theo phương trình bậc nhất thu được các cặp giá trị (độ dốc, điểm cắt trục tung) cho oAC và PEI/AC lần lượt là $(0,004982 \text{ g/cm}^3, -0,000043 \text{ g/cm}^3)$ và $(0,009744 \text{ g/cm}^3, -0,000081 \text{ g/cm}^3)$, hình 2b. Lấy giá trị Q_m thu được và sử dụng diện tích của một phân tử nitrogen là $0,162 \text{ nm}^2$ chúng tôi tính được diện tích bề mặt trung bình cho oAC và PEI/AC lần lượt là $881,1 \pm 14,9 \text{ m}^2/\text{g}$ và $450,5 \pm 7,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Như vậy, việc gắn PEI lên bề mặt AC làm giảm diện tích bề mặt riêng khoảng 48,9%. Để làm rõ PEI ảnh hưởng như thế nào đến các lỗ xốp trong AC, chúng tôi vi phân tổng thể tích lỗ xốp và diện tích bề mặt theo đường kính lỗ sử dụng phương pháp Barrett-Joyner-Halenda (BJH), kết quả được trình bày trên hình 2c-d. Tổng thể tích lỗ xốp của oAC và PEI/AC đạt cực đại lần lượt bằng

0,445 và 0,241 cm³/g. Cả oAC và PEI/AC có hai nhóm lỗ xốp chính là vi xốp có đường kính khoảng 1,49-1,61 nm (trên oAC) hay 1,58-1,46 nm (trên PEI/AC) và lỗ xốp mao quản trung bình có đường kính khoảng 10,3-12,6 nm (trên oAC) hay 8,5-10,1 nm (trên PEI/AC). Đối với oAC, thể tích lỗ xốp mao quản trung bình đạt 0,207 cm³/g tương đương với 46,5% tổng thể tích lỗ xốp trong khi đó trên PEI/AC giá trị này là 57,7%. Sự thay đổi của diện tích bề mặt (A) theo đường kính lỗ, hình 2d, cho thấy A thay đổi đột biến do các lỗ vi xốp có đường kính khoảng 1,2 nm. Diện tích bề mặt của các vi xốp đóng góp 573 m²/g (tương đương 75% trên oAC) và 276 m²/g (tương đương 72% trên PEI/AC). Như vậy, khi các mạch polymer PEI gắn trên AC chúng có thể gắn trên thành của lỗ xốp mao quản trung bình làm giảm kích thước chúng từ 10,3-12,6 nm xuống 8,5-10,1 nm đồng thời bít một số lỗ vi mao quản làm cho đóng góp của diện tích bề mặt vi mao quản giảm từ 75% xuống 72%. PEI cũng có thể bao bọc cục bộ AC làm các lỗ xốp bên trong không đóng góp tới diện tích và thể tích xốp chung của vật liệu.



Hình 3. Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu với Cu(II) trong nước: a) Đường chuẩn giữa độ hấp thụ ở 615 nm và nồng độ dung dịch Cu(II); b) Mức độ loại bỏ Cu(II) bằng hấp phụ tĩnh khi sử dụng 0,1 g chất hấp phụ cho 50 mL dung dịch Cu(II); c) Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ q_e theo nồng độ cân bằng C_e ; d) Tối ưu số liệu hấp phụ theo mô hình Langmuir và e) Freundlich; f) Mức độ loại bỏ Cu(II) bằng hấp phụ tĩnh khi sử dụng 0,1 g vật liệu hấp phụ tái sinh cho 50 mL dung dịch Cu(II) nồng độ 50 mg/L

Để đánh giá ảnh hưởng của PEI đến khả năng hấp phụ cation kim loại nặng, chúng tôi sử dụng Cu(II) pha chế từ CuSO₄ làm mô hình đề nghiên cứu. Nồng độ của Cu(II) trong nước được xác định bằng cách đo độ hấp thụ của dung dịch có bổ sung NH₃. Kết quả trên hình 3a cho thấy nồng độ Cu(II) tuyến tính với độ hấp thụ ở 615 nm (Abs) theo phương trình (2):

$$Abs = 0,00074C_{Cu} + 0,0274 \quad (2)$$

Khi thực hiện hấp phụ tĩnh, với 0,1 g vật liệu hấp phụ cho 50 mL dung dịch Cu(II) có nồng độ từ 10 đến 50 mg/L, hình 3b, cho thấy ở khoảng nồng độ thấp (<30 mg/L), oAC hiệu quả hơn trong việc loại bỏ Cu(II) so với PEI/CA trong khi ở khoảng nồng độ cao hơn (>30 mg/L) thì PEI/AC hiệu quả hơn. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ (q_e) vào nồng độ Cu(II) cân bằng (C_e), hình 3c, phù hợp với mô hình hấp phụ Langmuir theo phương trình (3), hình 3d với hệ số tương quan hồi quy (R^2) tương ứng cho oAC và PEI/AC lần lượt là 99,3% và 99,6%.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{Kq_{\max}} \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

Trong (3), K là hằng số hấp phụ Langmuir và $q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại. Từ giá trị $1/q_{\max}$ thu được (hình 3c), dung lượng hấp phụ cực đại của oAC và PEI/AC được xác định lần lượt bằng 11,0 và 13,9 mg/g. Phân tích sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào nồng độ Cu(II) theo mô hình Freundlich, phương trình (4), hình 3e, cho thấy sự hấp phụ của Cu(II) lên oAC không tuân theo một quy luật hấp phụ đơn nhất. Ở hai vùng nồng độ $C_e < 12$ mg/L và $C_e > 12$ mg/L, hằng số hấp phụ Freundlich (K_F) nhận hai giá trị khác nhau, tương ứng bằng 3,1 và 6,8. Điều này chứng tỏ trên bề mặt của oAC có hai nhóm tâm hấp phụ khác nhau đối với ion Cu(II). Mặt khác, các giá trị cường độ hấp phụ (n) ở hai vùng nồng độ nói trên đều lớn hơn 1 ($n = 2,1$ khi $C_e < 12$ mg/L và $n = 6,9$ khi $C_e > 12$ mg/L) chứng tỏ sự hấp phụ của ion Cu(II) lên oAC là hấp phụ vật lý [25].

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (4)$$

Trong khi đó, đối với PEI/AC sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào nồng độ gần phù hợp với phương trình (4) với R^2 bằng 95,9%. Các giá trị K_F và n lần lượt bằng 2,7 và 2,4 chứng tỏ Cu(II) cũng bị hấp phụ vật lý trên PEI/AC và các tâm hấp phụ trên PEI/AC đồng nhất hơn so với oAC. Kết quả này có thể hiểu được vì khi gắn PEI lên AC, các nhóm amino trên PEI sẽ đóng vai trò là các tâm hấp phụ Cu(II) vì chúng có khả năng tạo liên kết phối trí tốt với nhau.

Cuối cùng, để đánh giá khả năng tái sử dụng của oAC và PEI/AC, chúng tôi tiến hành giải hấp Cu(II) bằng cách ngâm vật liệu đã hấp phụ với dung dịch HCl 0,1M, rửa vật liệu với dung dịch NaOH 0,1M và nước cất, sấy khô trước khi tiến hành hấp phụ dạng mẻ với dung dịch Cu(II) có nồng độ 50 mg/L. Kết quả hấp phụ loại bỏ Cu(II) sau 3 lần tái sinh được trình bày trên hình 3f. Có thể thấy, khả năng hấp phụ của PEI/AC suy giảm chậm hơn so với oAC sau các lần tái sinh. Sau 3 lần tái sinh, khả năng hấp phụ của oAC giảm khoảng 30% trong khi PEI/AC chỉ giảm khoảng 15% so với ban đầu.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi định hướng gắn polyethyleneimine (PEI) lên bề mặt than hoạt tính (AC) nhằm tăng khả năng hấp phụ của AC đối với các ion kim loại nặng trong môi trường nước. Kết quả thử nghiệm hấp phụ với ion Cu(II) và phổ FT-IR cho thấy PEI được gắn thành công trên bề mặt AC qua quá trình amide hóa và làm tăng dung lượng hấp phụ lên 26%. Tuy nhiên, các mạch polymer PEI có thể đã bất hoạt cục bộ AC và bịt một số lỗ xốp vì mao quản làm giảm đáng kể (~49%) diện tích bề mặt riêng và tổng thể tích lỗ xốp (~46%). Vì quá trình hấp phụ Cu(II) lên AC hay PEI/AC đều là hấp phụ vật lý, việc suy giảm diện tích bề mặt riêng ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Như vậy, việc gắn PEI lên bề mặt AC có hai ảnh hưởng trái chiều nhau: tăng ái lực hấp phụ với ion kim loại nhưng giảm diện tích bề mặt của vật liệu.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài mã số SV.2023.HPU2.06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] N. T. K. Trinh *et al.*, "One-step synthesis of activated carbon from sugarcane bagasse," *TNU J. Sci. Technol.*, vol. 226, no. 11, pp. 47–52, Jul. 2021, doi: 10.34238/tnu-jst.4479.
- [2] I. K. Tetteh, I. Issahaku, and A. Y. Tetteh, "Recent advances in synthesis, characterization, and environmental applications of activated carbons and other carbon derivatives," *Carbon Trends*, vol. 14, Mar. 2024, Art. no. 100328, doi: 10.1016/j.cartre.2024.100328.
- [3] N. A. A. Qasem, R. H. Mohammed, and D. U. Lawal, "Removal of heavy metal ions from wastewater:

- a comprehensive and critical review,” *npj Clean Water*, vol. 4, no. 1, 2021, doi: 10.1038/s41545-021-00127-0.
- [4] M. Sultana, M. H. Rownok, M. Sabrin, M. H. Rahaman, and S. M. N. Alam, “A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption,” *Clean. Eng. Technol.*, vol. 6, 2022, Art. no. 100382, doi: 10.1016/j.clet.2021.100382.
- [5] A. Gul, A. Ma’amor, N. G. Khaligh, and N. Muhd Julkapli, “Recent advancements in the applications of activated carbon for the heavy metals and dyes removal,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 186, pp. 276–299, 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2022.07.051.
- [6] I. K. Tetteh, I. Issahaku, and A. Y. Tetteh, “Recent advances in synthesis, characterization, and environmental applications of activated carbons and other carbon derivatives,” *Carbon Trends*, vol. 14, 2024, Art. no. 100328, doi: 10.1016/j.cartre.2024.100328.
- [7] M. Mariana *et al.*, “Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption,” *J. Water Process Eng.*, vol. 43, 2021, Art. no. 102221, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102221.
- [8] X. Jiang *et al.*, “Ultrasound and microwave-assisted synthesis of copper-activated carbon and application to organic dyes removal,” *Powder Technol.*, vol. 338, pp. 857–868, 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.07.089.
- [9] K. Lou, A. U. Rajapaksha, Y. S. Ok, and S. X. Chang, “Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions,” *Chem. Speciat. Bioavailab.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 42–50, 2016, doi: 10.1080/09542299.2016.1165080.
- [10] L. Wu *et al.*, “Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 197, pp. 156–169, 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.007.
- [11] B. Li *et al.*, “Facile modification of activated carbon with highly dispersed nano-sized A-Fe₂O₃ for enhanced removal of hexavalent chromium from aqueous solutions,” *Chemosphere*, vol. 224, pp. 220–227, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.121.
- [12] J. Li *et al.*, “Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water,” *Environ. Pollut.*, vol. 234, pp. 677–683, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2017.11.102.
- [13] M. S. Ismail, M. D. Yahya, M. Auta, and K. S. Obayomi, “Facile preparation of amine -functionalized corn husk derived activated carbon for effective removal of selected heavy metals from battery recycling wastewater,” *Heliyon*, vol. 8, no. 5, 2022, Art. no. e09516, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09516.
- [14] T. Vo, N. D. Thi, and D. Tran, “The synthesis of TCNQ-based material with derivative of leucine amino,” *HPU2 Journal of Sciences : Natural Sciences and Technology*, vol. 1, no. 01, pp. 53–59, 2022.
- [15] D. Lv *et al.*, “Application of EDTA-functionalized bamboo activated carbon (BAC) for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 648–658, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.151.
- [16] Z. M. Ayalew, X. Guo, and X. Zhang, “Synthesis and application of polyethyleneimine (PEI)-based composite/nanocomposite material for heavy metals removal from wastewater: A critical review,” *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 8, 2022, Art. no. 100158, doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100158.
- [17] J. Lan, B. Wang, and B. Gong, “Polyethyleneimine modified activated carbon for high-efficiency adsorption of copper ion from simulated wastewater,” *Water Sci. Technol.*, vol. 86, no. 9, pp. 2465–2481, 2022, doi: 10.2166/wst.2022.345.
- [18] X. Xie, H. Gao, X. Luo, T. Su, Y. Zhang, and Z. Qin, “Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd(II) in aqueous solution,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 3, 2019, Art. no. 103183, doi: 10.1016/j.jece.2019.103183.
- [19] T. Masinga, M. Moyo, and V. E. Pakade, “Removal of hexavalent chromium by polyethyleneimine impregnated activated carbon: intra-particle diffusion, kinetics and isotherms,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 18, pp. 1333–1344, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.03.062.
- [20] B. Yuan *et al.*, “Polyethyleneimine-integrated composite sorbents for emerging pollutants remediation in water: Cross-linking strategy and tailored affinity,” *Resour. Chem. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 231–244, 2023, doi: 10.1016/j.recm.2023.05.002.
- [21] K. N. Thi, A. Nguyen, A. H. Pham, and V. Le, “Green synthesis of UV absorber (E) -2- (((4- (benzyloxy) phenyl) imino) methyl) phenol by microwave method,” *HPU2 Journal of Sciences: Natural Sciences and Technology*, vol. 02, no. 02, pp. 59–67, 2023.

-
- [22] D. Guspita and A. Ulianas, "Optimization of complex NH_3 with Cu^{2+} ions to determine levels of ammonia by UV-Vis spectrophotometer," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1481, no. 1, Mar. 2020, Art. no. 012040, doi: 10.1088/1742-6596/1481/1/012040.
- [23] L. Fu, G. Zhang, S. Wang, L. Zhang, and J. Peng, "Modification of activated carbon via grafting polyethyleneimine to remove amaranth from water," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 4247–4254, 2017, doi: 10.1007/s13201-017-0557-x.
- [24] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [25] J. Nyirenda, G. Kalaba, and O. Munyati, "Synthesis and characterization of an activated carbon-supported silver-silica nanocomposite for adsorption of heavy metal ions from water," *Results Eng.*, vol. 15, no. May, 2022, Art. no. 100553, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100553.