

VẬT LIỆU TiO_2 /THAN HOẠT TÍNH TỪ TRO TRẤU VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ XANH METHYLENE

Trần Sĩ Thành^{1,2,*}, Trần Đạo Vinh^{1,3}, Nguyễn Thị Hồng Bích¹, Nguyễn Hoàng Tuấn¹, Phan Tứ Quý⁴,
Phạm Khắc Liệu⁵, Đinh Quang Khiếu¹

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

² Sở giáo dục và Đào tạo tỉnh Đắk Nông, Tp. Gia Nghĩa, Đắk Nông, Việt Nam

³ Trung Tâm Phòng Ngừa Bệnh Tật, Huế, Việt Nam

⁴ Trường Đại học Tây Nguyên, 567 Lê Duẩn, Tp. Buôn Ma Thuột, Việt Nam

⁵ Đại học Huế, 1 Điện Biên Phủ, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Trần Sĩ Thành <transithanh@gmail.com.vn>

(Ngày nhận bài: 01-9-2021; Ngày chấp nhận đăng: 27-12-2021)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, TiO_2 /than hoạt tính từ tro trấu (TiO_2 /RHAC) đã được tổng hợp bằng phương pháp trộn lẫn than hoạt tính và phức titanium. Than hoạt tính được tổng hợp từ tro trấu và phức titanium hòa tan trong nước tổng hợp từ anatase bằng cách tạo phức peroxide. Hỗn hợp được nung trong môi trường thiếu oxy ở 600 °C. Vật liệu tổng hợp được phân tích bằng nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét và đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ ni to. TiO_2 /RHAC có khả năng hấp phụ cao đối với xanh methylene. Số liệu đẳng nhiệt cân bằng tuân theo mô hình Langmuir và dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 144,7 mg·g⁻¹. Chất bị hấp phụ có thể được loại bỏ bằng cách chiếu sáng bằng đèn chiếu nhờ khả năng xúc tác quang hóa của nó. Sau ba lần tái sinh, dung lượng hấp phụ thay đổi không đáng kể. TiO_2 /RHAC có tiềm năng làm chất hấp phụ xử lý phẩm màu nói chung.

Từ khóa: TiO_2 hòa tan, carbon hoạt tính, xanh methylene

TiO_2 /rice-husks-derived activated carbon and its application for methylene-blue adsorption

Tran Si Thanh^{1,2,*}, Tran Dao Vinh^{1,3}, Nguyen Thi Hong Bich¹, Nguyen Hoang Tuan¹, Phan Tu Quy⁴,
Pham Khắc Liệu⁵, Đinh Quang Khiếu¹

¹ University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

² Dak Nong Department of Training and Education, Gia Nghia City, Dak Nong, Vietnam

³ Thua Thien Hue Centre for disease control and prevention, Hue, Vietnam

⁴ Tay Nguyen University, 567 Le Duan St., Buon Ma Thuot City, Dak Lak, Vietnam

⁵ Hue University, 1 Dien Bien Phu St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Tran Si Thanh <transithanh@gmail.com.vn>

(Received: 01 September 2021; Accepted: 27 December 2021)

Abstract. In the present work, TiO_2 /activated-carbon composite (TiO_2 /RHAC) was synthesized with an assembly method. Activated carbon was fabricated from rice husks. The water-soluble titanium complex was synthesized from anatase via the peroxide complex. The mixture of activated carbon and water-

soluble TiO₂ was calcined at 600 °C. The obtained samples were characterized by using XRD, SEM, EDX, and UV-Vis-DR. The results show that the obtained composites exhibit excellent adsorption toward methylene blue (MB). The equilibrium data fit the Langmuir isotherm model well. The maximum monolayer capacity calculated from the Langmuir model is 144.7 mg·g⁻¹. The TiO₂/RHAC could be self-cleaned after use by photocatalytic degradation. The adsorption capacity insignificantly decreases after three recycles of adsorption, and TiO₂/RHAC is a promising adsorbent for removing dyes from the aqueous environment.

Keywords: water-soluble TiO₂, activated carbon, methylene blue

1 Mở đầu

Sự ô nhiễm môi trường do các hoạt động của con người và công nghiệp ngày nghiêm trọng. Trong số các chất gây ô nhiễm, chất màu hữu cơ từ các nguồn nước thải dệt nhuộm gây nên tác hại nghiêm trọng đối với con người và động vật thủy sinh. Các nhà khoa học đã đề xuất nhiều phương pháp xử lý nước thải chứa phẩm màu bao gồm hấp phụ [1], điện hóa [2], keo tụ [3], xúc tác Fenton đồng thể [4] và xúc tác quang hóa [5]. Mỗi phương pháp có các ưu nhược điểm riêng. Ví dụ, keo tụ là phương pháp vận hành đơn giản, nhưng xử lý các sản phẩm sau khi hấp phụ hay keo tụ cũng là vấn đề; phương pháp xúc tác Fenton đồng thể cho phản ứng phân hủy xử lý rất nhanh nhưng hoạt động ở môi trường pH thấp (pH = 2) gây ăn mòn thiết bị và lượng sắt đưa vào nhiều, gây ô nhiễm thứ cấp. Phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi do dễ vận hành, hiệu suất xử lý cao và giá thành thấp. Các nghiên cứu tìm kiếm chất hấp phụ rẻ tiền với dung lượng hấp phụ cao đã được tiến hành rộng rãi.

Than hoạt tính (activated carbon – AC) đã được nghiên cứu và sử dụng từ rất lâu, đặc biệt trong lĩnh vực hấp phụ. Than hoạt tính được điều chế từ các loại sinh khối có hàm lượng carbon cao như gỗ, tre nứa theo hai giai đoạn: i) carbon hóa các vật liệu giàu carbon (đốt trong môi trường thiếu oxy); ii) hoạt hóa ở nhiệt độ cao hơn khi có mặt các chất oxy hóa thích hợp như CO₂, không khí, hơi nước hay dùng các hóa chất (NaCl, NaOH, H₃PO₄...). Quá trình hoạt hóa làm cho cấu trúc xốp của than phát triển hơn [6, 7]. Vỏ trấu hạt lúa (RH)

là một phụ phẩm nông nghiệp. Vỏ trấu chứa 37% (kl) cacbon [8]; do đó, nó trở thành nguyên liệu tiềm năng để sản xuất AC.

TiO₂ là chất bán dẫn thân thiện với môi trường và có năng lượng vùng cấm lớn (3,2 eV). Nó được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác, pin mặt trời và năng lượng tái tạo do tính chất điện và quang hóa độc đáo [9, 10]. Trong lĩnh vực quang hóa, TiO₂ là chất xúc tác bán dẫn với độ rộng vùng cấm khoảng 3,2 eV khi được kích thích bằng ánh sáng tử ngoại. Với mục đích sử dụng nguồn năng lượng ánh sáng khả kiến, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO₂ bằng cách tạo ra các mức năng lượng trung gian của kim loại chuyển tiếp hay phi kim, kết hợp với các chất nhạy quang g-C₃N₄ và than hoạt tính [11]. TiO₂ thường được tổng hợp từ các tiền chất như alkoxide hay TiCl₄. Các tiền chất này rất dễ bị thủy phân ngay cả trong môi trường trung tính [12] nên việc kiểm soát điều kiện tổng hợp các composite từ TiO₂ gặp nhiều khó khăn. Để khắc phục nhược điểm trên, các nhà khoa học tập trung nghiên cứu dạng TiO₂ hòa tan trong nước như cluster titanium oxide phân tử (molecular titanium oxide cluster), tinh thể nano titanium oxide hòa tan (water-soluble titanium oxide nanocrystals) [13] và phức titanium hòa tan trong nước (water-soluble titanium complexes) [14].

Phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi để xử lý chất hữu cơ ô nhiễm, nhưng vấn đề tái sinh chất xúc tác cũng gây nhiều trở ngại cho các nhà khoa học. Phương pháp rửa giải các chất hữu cơ bị hấp phụ bằng dung môi hữu cơ cũng gây ra

sự ô nhiễm các chất hữu cơ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp TiO₂/RHAC từ phức titanium hòa tan trong nước và than hoạt tính từ vỏ trấu lúa và sử dụng composite này làm chất hấp phụ để loại bỏ các chất màu gây ô nhiễm và tận dụng hoạt tính quang xúc tác của chính vật liệu này để tái sinh vật liệu.

2 Thực nghiệm

Hóa chất

Anatase (TiO₂ 99%, Đức), sodium hydroxide (NaOH, 97%), chlohydric acid (HCl, 36%), hydroperoxide (H₂O₂, 30%), methylene blue (C₁₆H₁₈ClN₃S) và N,N-dimethylformamide (DMF) có xuất xứ Trung Quốc; vỏ trấu được thu thập tại địa phương (Thừa Thiên Huế).

Tổng hợp TiO₂ hòa tan và carbon hoạt tính

Trong nghiên cứu này, TiO₂ hòa tan được tổng hợp dựa trên phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ của siêu âm [15-17]. Phân tán 0,25 g bột TiO₂ trong 12,5 mL dung dịch NaOH 20 M; siêu âm hỗn hợp trong 30 phút; sau đó chuyển vào bình Teflon và thủy nhiệt ở 130 °C trong 10 giờ. Sau khi làm nguội ở nhiệt độ phòng, hỗn hợp được rửa bằng dung dịch HCl 0,1 M và nước cất nhiều lần. Cho sản phẩm thu được sau khi sấy khô ở 80 °C phản ứng với H₂O₂ ở 90 °C trong một giờ. Phức titanate thu được có màu vàng cam đồng nhất.

Carbon hoạt tính tổng hợp từ vỏ trấu qua hai giai đoạn [18-20].

Giai đoạn 1: 60 g vỏ trấu sau khi được rửa sạch và sấy khô được ngâm trong 800 mL dung dịch NaOH 1 M ở 90 °C trong 24 giờ để loại bỏ SiO₂. Vỏ trấu sau đó được lọc và rửa sạch bằng nước cất, sấy khô và nung ở 500 °C trong một giờ, thu được sản phẩm than (BIOC).

Giai đoạn 2: Trộn 2 g than với 2 g NaOH, nghiền nhuyễn, cho vào chén Ni và nung ở 700 °C trong hai giờ. Ngâm sản phẩm thu được trong

DMF và siêu âm tách lớp trong 40 phút; sau đó rửa sạch và sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ, thu được RHAC.

Để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TiO₂/RHAC đối với vật liệu, chúng tôi trộn phức TiO₂/RHAC theo các tỉ lệ gam x:1 (x = 0,25, 0,5, 1,0 và 1,5 g), khuấy từ trong một giờ; sau đó hỗn hợp được sấy khô và nung ở 350 °C trong hai giờ.

Thử hoạt tính hấp phụ của vật liệu: Chúng tôi nhận thấy hiệu quả hấp phụ của vật liệu có xu hướng tăng theo tỉ lệ TiO₂ được thêm vào (0,5:1) sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng TiO₂. Hiệu suất hấp phụ có các giá trị như sau: (TiO₂/RHAC) (0,25:1) 20,7%; (0,5:1) 44,8%; (1:1) 30,9%; (1,5:1) 24,8%. Mẫu TiO₂/RHAC (0,5:1) được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ của vật liệu, chúng tôi tiến hành tổng hợp mẫu (TiO₂/RHAC) (0,5:1) theo quy trình trên và nung ở 200, 350 và 500 °C. Khả năng hấp phụ của vật liệu đối với xanh methylene của mẫu nung 200 °C là 19,8%, mẫu nung ở 350 °C là 44,8% và mẫu nung ở 500 °C là 21,1%. Do đó mẫu (TiO₂/C) (0,5:1) ở 350 °C được sử dụng trong các thí nghiệm hấp phụ sau này (Từ đây ký hiệu chung là TiO₂/RHAC).

Hấp phụ và tái sinh

Khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu: phân tán 10 mg TiO₂/RHAC vào các bình tam giác 100 mL chứa 25 mL NaCl 0,1 M được điều chỉnh pH_i về 2-12 bằng dung dịch HCl 0,01 M và NaOH 0,01 M; lắc trong 24 giờ với tốc độ 200 vòng/phút sau đó lọc hết cặn vật liệu và xác định lại pH_f của các dung dịch.

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến độ hấp thụ MB của TiO₂/RHAC: cùm 8 bình tam giác 250 mL chứa 200 mL MB nồng độ 15 ppm được điều chỉnh pH về 2-12 bằng dung dịch HCl 0,01 M và NaOH 0,01 M. Cho vào mỗi bình 10 mg vật liệu, đậy kín và lắc trong 4 giờ với tốc độ 200 vòng/phút. Ly tâm loại

bỏ chất hấp phụ. Nồng độ còn lại của MB được xác định bằng phương pháp UV-vis ở bước sóng 664 nm.

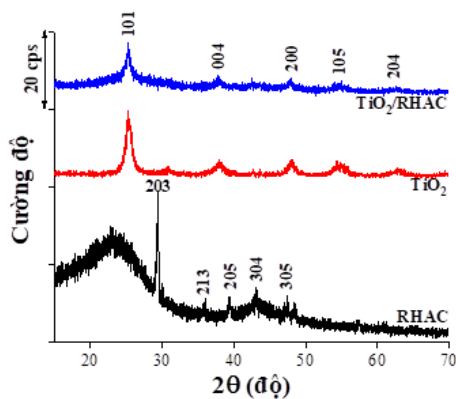
Khảo sát cân bằng hấp phụ: 10, 20, 30, 40, 50, 60 và 70 mg các vật liệu TiO₂/RHAC, RHAC và TiO₂ được phân tán vào các bình tam giác 250 mL chứa 200 mL dung dịch MB 15 ppm và lắc trong 24 giờ với tần số 200 vòng/phút. Ly tâm loại bỏ chất hấp phụ. Nồng độ còn lại của MB được xác định bằng phương pháp UV-vis ở bước sóng 664 nm.

Khả năng tái hấp phụ vật liệu: sử dụng ba bình tam giác 250 mL chứa 200 mL dd MB 15 ppm. 0,2 g TiO₂/RHAC được phân tán vào mỗi bình; đậy kín và lắc trong 24 giờ với tốc độ 200 vòng/phút. Ly tâm loại bỏ chất hấp phụ; nồng độ MB còn lại được xác định bằng phương pháp UV-vis ở bước sóng 664 nm. Phần chất rắn được giải hấp bằng cách khuấy từ và chiếu sáng bằng đèn halogen trong 2 giờ sau đó rửa sạch bằng nước cất sấy khô ở 100 °C. Thực hiện tương tự như trên với chất xúc tác tái sử dụng lần 2 và lần 3.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Đặc trưng vật liệu

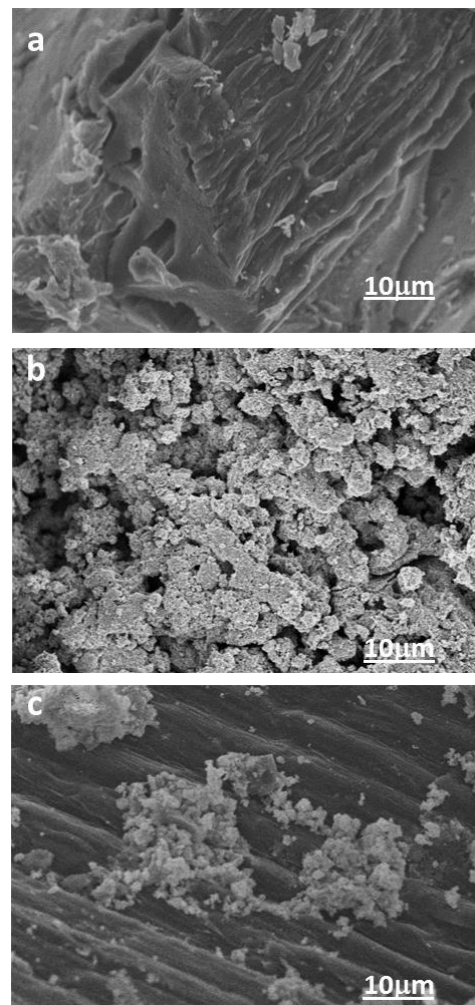
Cấu trúc phase tinh thể của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu theo giản đồ XRD (Hình 1). Trên giản đồ XRD của than hoạt tính xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 29,45, 36,49, 39,49, 43,03 và



Hình 1. Giản đồ XRD của RHAC, TiO₂ và composite TiO₂/RHAC

47,56°, tương ứng với các mặt nhiễu xạ (203), (213), (205), (304) và (305), theo JCPDS-00-022-1069. Giản đồ XRD của TiO₂ và composite TiO₂/RHAC có các đỉnh nhiễu xạ điển hình của pha anatase TiO₂ ở các góc 25,25, 38,15, 47,85, 54,65 và 62,75° tương ứng với các mặt phẳng (101), (004), (200), (105), (204), theo JCPDS -21-1272.

Hình 2 trình bày hình thái của các vật liệu tổng hợp được. TiO₂ được tổng hợp từ phức titanium peroxy có hình thái cấu tạo từ các hạt xốp với kích thước 0,1 đến 10 μm. Các hạt này có cấu tạo từ các hạt nhỏ vài chục nano mét. Trong khi đó, RHAC có cấu tạo từ các tấm kích thước vài chục micro mét. Hình thái của composite và TiO₂/RHAC cấu tạo từ các hạt TiO₂ phân tán lên chất nền than hoạt tính RHAC.



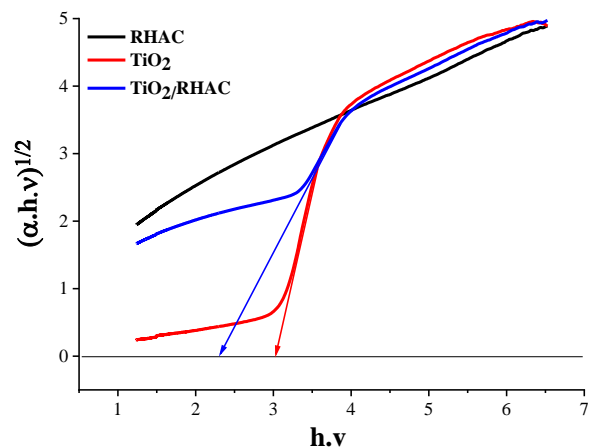
Hình 2. Ảnh SEM của RHAC (a), TiO₂ (b) và composite TiO₂/RHAC (c)

Hình 3 trình bày đồ thị Tauc để tính năng lượng vùng cấm. Không quan sát được gờ hấp thụ năng lượng của RHAC. Có thể xem RHAC là chất dẫn điện. Năng lượng vùng cấm của TiO_2 là 3,2 eV, tương đương với các công bố trước đây, nằm trong khoảng 3,1–3,3 eV. Sự phối trộn của TiO_2 với RHAC làm dịch chuyển phổ hấp thụ năng lượng về vùng ánh sáng đỏ, ứng với năng lượng vùng cấm bằng 2,6 eV. Điều này dự đoán vật liệu có hoạt tính quang xúc tác trong vùng khả kiến.

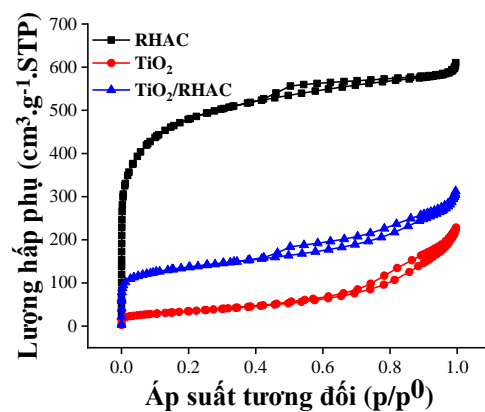
Hình 4 trình bày đẳng nhiệt hấp phụ giải – hấp phụ nitrogen của than hoạt tính, TiO_2 và composite TiO_2/RHAC . Đường đẳng nhiệt của các vật liệu thuộc kiểu IV có đường trễ của vật liệu mao quản trung bình. Đoạn trễ xảy ra ở áp suất tương đối cao nên mao quản trung bình tạo thành ở giữa các hạt. Các vật liệu này có cấu trúc mao quản trung bình và vi mao quản đan xen. Diện tích bề mặt tính theo mô hình BET là $1712 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, đối với RHAC; $124 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ đối với TiO_2 và $436 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ đối với TiO_2/RHAC . Diện tích bề mặt của TiO_2 và RHAC tương đối lớn so với các giá trị được công bố trước đây, chứng tỏ TiO_2 có cấu trúc rất xốp. Sự kết hợp của TiO_2 và RHAC đã gia tăng đáng kể diện tích bề mặt của TiO_2 .

3.2 Khả năng hấp phụ xanh methylene (MB)

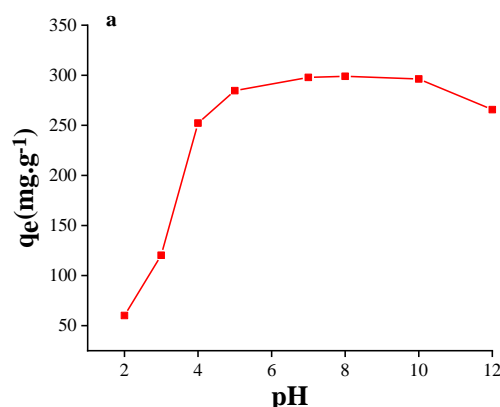
Hình 5a trình bày biến đổi dung lượng hấp phụ của TiO_2/RHAC ở các pH khác nhau. Khi pH tăng từ 2 đến 6, dung lượng hấp phụ tăng từ 50 đến $300 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Sau đó giữ không đổi và giảm nhẹ khi pH vượt quá 10. Điểm đẳng điện của TiO_2/RHAC tính bằng phương pháp dịch chuyển pH là 6,4 (Hình 5b) nên tại pH nhỏ hơn 6,4 bề mặt TiO_2/RHAC tích điện dương và lớn hơn 6,4, bề mặt tích điện âm. Mặc khác, pK_a của MB bằng 3,8 nên tại pH nhỏ hơn 3,8, MB tích điện dương và lớn hơn 3,8, MB tích điện âm. Như vậy, ở pH thấp (<6,4) dung lượng hấp phụ tăng do lực hút trái dấu của MB tích điện âm và bề mặt tích điện dương của TiO_2/RHAC . Khi pH cao (>10), cả hai đều tích điện âm nên có khuynh hướng đẩy nhau nên dung lượng hấp phụ giảm.



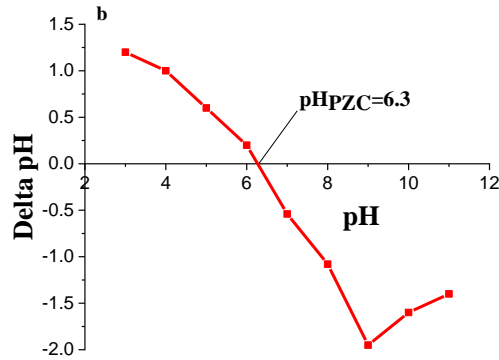
Hình 3. Đồ thị Tauc của RHAC, TiO_2 và composite TiO_2/RHAC



Hình 4. Giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ nitrogen của RHAC, TiO_2 và composite TiO_2/RHAC



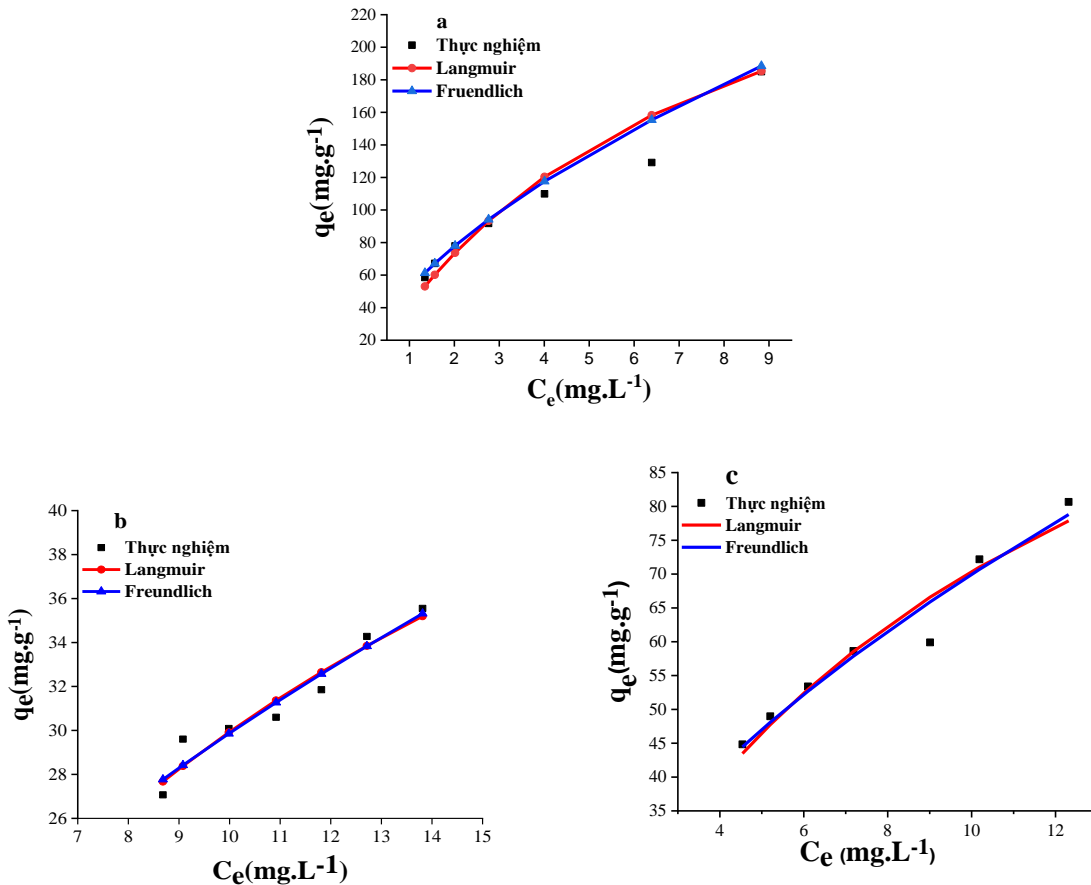
Hình 5a. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB lên vật liệu TiO_2/RHAC



Hình 5b. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của composite TiO₂/RHAC

Hình 6 và Bảng 1 trình bày đồ thị và các tham số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Cả hai mô hình đều có khả năng tương thích với các số liệu cân bằng hấp phụ của Langmuir và Freundlich với hệ số xác định cao ($R^2 = 0,992 \div 0,998$). Điều này cũng chứng tỏ quá trình hấp phụ xảy ra đơn lớp cùng với các bề mặt

có năng lượng khác nhau. TiO₂ có dung lượng hấp phụ thấp. Đáng chú ý là dung lượng hấp phụ của RHAC lớn hơn nhiều so với của TiO₂/RHAC. Sự phối trộn TiO₂/RHAC làm giảm khả năng hấp phụ MB một cách đáng kể. Tuy nhiên, vật liệu thu được có dung lượng hấp phụ tương đối lớn so với các vật liệu được công bố trước đây (Bảng 2)



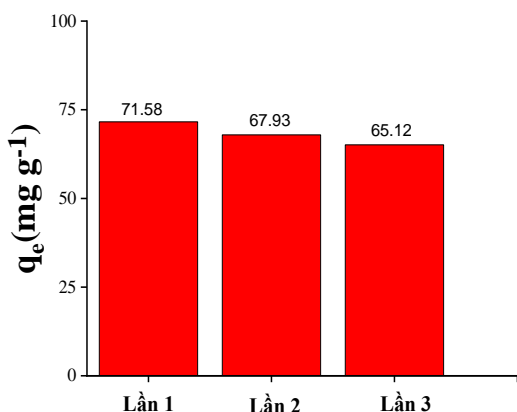
Hình 6. Đẳng nhiệt hấp phụ của MB đối với các vật liệu a) RHAC; b) TiO₂; c) composite TiO₂/RHAC

Bảng 1. Dung lượng hấp phụ của composite TiO₂/RHAC, TiO₂ và RHAC

| Vật liệu | Mô hình đẳng nhiệt Langmuir | | | Mô hình đẳng nhiệt Freundlich | | |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------------------------------|-----------------------------------|-------|
| | $q_m, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $K_L, \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ | R^2 | n | $K_F, \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ | R^2 |
| RHAC | 335,777 | 0,139 | 0,981 | 1,737 | 49,854 | 0,993 |
| TiO ₂ /RHAC | 144,726 | 0,094 | 0,997 | 1,744 | 18,683 | 0,998 |
| TiO ₂ | 65,216 | 0,084 | 0,999 | 1,932 | 9,072 | 0,999 |

Bảng 2. So sánh dung lượng hấp phụ của composite TiO₂/RHAC với một số vật liệu khác

| Vật liệu | Dung lượng hấp phụ MB | Tài liệu tham khảo |
|---|-----------------------|--------------------|
| Vỏ cây Walnut | 80,4 | [21] |
| Kaolinite | 20,1 | [22] |
| Than hoạt tính từ sinh khối đầu hướng dương | 15,6 | [23] |
| Than hoạt tính từ vỏ cây Pistachio | 129,0 | [24] |
| TiO ₂ /RHAC | 144,7 | Của nghiên cứu này |
| RHAC | 335,7 | Của nghiên cứu này |
| TiO ₂ | 65,2 | Của nghiên cứu này |



Hình 7. Khả năng hấp phụ của composite TiO₂/RHAC sau các lần tái sinh

Hình 7 trình bày sự thay đổi dung lượng hấp phụ của TiO₂/RHAC sau ba lần tái sinh. Với các vật liệu thông thường, quá trình tái sinh thường sử dụng các chất hữu cơ (methanol, ethanol, benzene...) để rửa giải MB. Do vật liệu TiO₂/RHAC có hoạt tính quang xúc tác nên MB có thể tự phân hủy trên bề mặt TiO₂/RHAC khi bức xạ bằng ánh sáng khả kiến. Sau ba lần hấp phụ, dung lượng hấp phụ không thay đổi nhiều (4,23–8,79%) (Hình 7), chứng tỏ vật liệu bền trong suốt quá trình hấp phụ.

4 Kết luận

Vật liệu TiO₂/RHAC đã được tổng hợp từ phức hydroperoxide titanium và than hoạt tính từ vỏ trấu. Vật liệu thu được có diện tích bề mặt và dung lượng hấp phụ lớn. Vật liệu có thể tự tái sinh nhờ hoạt tính xúc tác trong vùng khả kiến. Sau ba lần hấp phụ, cấu trúc và dung lượng hấp phụ của TiO₂/RHAC ít thay đổi, chứng tỏ vật liệu này bền và có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn.

Thông tin tài trợ

Công trình này nhận được sự tài trợ kinh phí từ đề tài cấp Đại học Huế, mã số DDH2021-01-189.

Tài liệu tham khảo

1. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014;209:172-84.
2. Panizza M, Bocca C, Cerisola G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research*. 2000;34(9):2601-5.

3. McYotto F, Wei Q, Macharia DK, Huang M, Shen C, Chow CWK. Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. *Chemical Engineering Journal*. 2021;405:126674.
4. Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(1):557-72.
5. Tian C, Zhang Q, Wu A, Jiang M, Liang Z, Jiang B, et al. Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation. *Chemical Communications*. 2012;48(23):2858-60.
6. Girgis BS, Yunis SS, Soliman AM. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*. 2002;57(1):164-72.
7. Tsai WT, Chang CY, Wang SY, Chang CF, Chien SF, Sun HF. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resources, Conservation and Recycling*. 2001;32(1):43-53.
8. Salanti A, Zoia L, Orlandi M, Zanini F, Elegir G. Structural Characterization and Antioxidant Activity Evaluation of Lignins from Rice Husk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010;58(18):10049-55.
9. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*. 2014;114(19):9919-86.
10. Sang L, Zhao Y, Burda C. TiO₂ Nanoparticles as Functional Building Blocks. *Chemical Reviews*. 2014;114(19):9283-318.
11. Du X, Bai X, Xu L, Yang L, Jin P. Visible-light activation of persulfate by TiO_{2/g}-C₃N₄ photocatalyst toward efficient degradation of micropollutants. *Chemical Engineering Journal*. 2020;384:123245.
12. C. F. Baes and R. S. Mesmer: *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1976. 489 Seiten, Preis: £ 18.60. 1977;81(2):245-6.
13. Chakraborty B, Weinstock IA. Water-soluble titanium-oxides: Complexes, clusters and nanocrystals. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019;382:85-102.
14. Masato K, Makoto K, Koji T, Valery P. Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processes. 2010;83(11):1285-308.
15. Farghali AA, Zaki AH, Khedr MH, Suef B. Hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes and nanosheets for photocatalytic degradation of color yellow sunset. *International Journal of Advanced Research*. 2014;2(7):285-91
16. Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Advanced Materials*. 1999;11(15):1307-11.
17. Bavykin DV, Parmon VN, Lapkin AA, Walsh FC. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*. 2004;14(22):3370-7.
18. Asatkar A, Saha A, Lambat TL, Singh M, Banerjee S. Biomass rice husk derived activated carbon catalyzed synthesis of 5-aryl-1,2,4-triazolidine-3-thione derivatives under metal-free aqueous medium. *Materials Today: Proceedings*. 2020;29:698-703.
19. Wazir AH, Wazir IU, Wazir AM. Preparation and characterization of rice husk based physical activated carbon. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2020:1-11.
20. Muniandy L, Adam F, Mohamed AR, Ng E-P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;197:316-23.
21. Kumari R, Khan MA, Mahto M, Qaiyum MA, Mohanta J, Dey B, et al. Dewaxed Honeycomb as an Economic and Sustainable Scavenger for Malachite Green from Water. *ACS Omega*. 2020;5(31):19548-56.
22. Ghosh D, Bhattacharyya KG. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*. 2002;20(6):295-300.
23. Djilani C, Zaghoudi R, Djazi F, Bouchekima B, Lallam A, Modarressi A, et al. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;53:112-21.
24. Attia AA, Girgis BS, Khedr SA. Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H₃PO₄ in the removal of dyes and phenolics. 2003;78(6):611-9.