

FABRICATION OF CARBON NANO PARTICLE ADSORPTION MATERIAL FROM STRAW USING WATER QUENCHING METHOD FOR APPLICATION TO REMOVE METHYLENE BLUE IN WATER

Le Thi Thanh Hoa¹, Nguyen Quoc Thinh¹, Pham Thuy Linh¹,
Dang Van Thanh¹, Trinh Ngoc Hien², Pham Van Hao^{2*}

¹TNU - University of Medicine and Pharmacy, ²TNU - University of Information and Communication Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 30/11/2024	Recycling agricultural waste into useful products in the direction of green and circular economy is currently receiving much research attention. In this paper, we present a simple method to fabricate carbon nanoparticle adsorbent from rice straw (RS) for the removal of methylene blue in water. The results given by TEM, BET, FTIR, XRD and Raman indicate that RS has a nanoparticle form with a porous structure containing many functional groups with oxygen, such as OH-, C=O, and C-O, as shown through the peaks in the FTIR spectrum and specific surface area of 296.22 m ² /g. Applying isotherm models show that the adsorption of methylene blue onto RS material is consistent with the Langmuir isotherm model with a maximum adsorption capacity of 57.14 mg/g. The second-order kinetic model is more suitable for describing the adsorption rate of methylene blue onto RS, with an R ² = 0.9946, which is higher than that of the first-order kinetic model. The adsorption process is driven by attractive forces such as electrostatic forces, hydrogen bonds, and π - π bonds. This result show that RS material can be used as an adsorbent material to remove methylene blue from water.
Revised: 17/02/2025	
Published: 17/02/2025	
KEYWORDS	
Straw	
Methylene blue	
Adsorption	
Quenching	
Agricultural waste	

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ HẠT NANO CACBON TỪ RƠM SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP SỐC NHIỆT ỨNG DỤNG LOẠI BỎ XANH METHYLENE TRONG NƯỚC

Lê Thị Thanh Hoa¹, Nguyễn Quốc Thịnh¹, Phạm Thuỳ Linh¹,
Đặng Văn Thành¹, Trịnh Ngọc Hiền², Phạm Văn Hào^{2*}

¹Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên

²Trường Đại học Công nghệ thông tin và Truyền thông - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 30/11/2024	Tái chế các phế phẩm nông nghiệp thành các sản phẩm có ích theo định hướng kinh tế xanh và tuần hoàn hiện được quan tâm nghiên cứu rất nhiều. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một phương thức đơn giản để chế tạo vật liệu hấp phụ hạt nano cacbon từ rơm (RS) ứng dụng loại bỏ xanh methylene trong nước. Các kết quả TEM, BET, FTIR, XRD, raman chỉ ra RS có dạng hạt kích thước nanomet với cấu trúc xốp trong thành phần chứa nhiều nhóm chức chứa oxi như OH-, C=O, C-O thể hiện thông qua các đỉnh trên phổ FTIR, diện tích bề mặt riêng 296,22 m ² /g. Áp dụng các mô hình đẳng nhiệt cho thấy sự hấp phụ xanh methylene lên vật liệu RS phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 57,14 mg/g. Mô hình động học bậc 2 phù hợp hơn khi mô tả tốc độ hấp phụ xanh methylene lên RS với R ² = 0,9946 cao hơn so với mô hình động học bậc 1. Quá trình hấp phụ được thúc đẩy bởi các lực hút bám như lực tĩnh điện, liên kết hydro, liên kết π - π . Kết quả này cho thấy có thể sử dụng vật liệu RS cho ứng dụng làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ xanh methylene trong nước.
Ngày hoàn thiện: 17/02/2025	
Ngày đăng: 17/02/2025	
TỪ KHÓA	
Rơm	
Xanh methylene	
Hấp phụ	
Sốc nhiệt	
Phụ phẩm nông nghiệp	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11632>

* Corresponding author. Email: pvhao@ictu.edu.vn

1. Giới thiệu

Xanh methylene (MB) là loại thuốc nhuộm azo bền, có khả năng chống chịu tốt với axit, bazo, có cấu trúc phức tạp, ổn định trong không khí, ít thay đổi về mặt cấu trúc hóa học và được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp y sinh, nhuộm, thuốc da, giấy, v.v. [1]. Nước thải chứa thuốc nhuộm nói chung và MB nói riêng được tạo ra trong quá trình sản xuất có sử dụng MB thường có nồng độ, độ màu cao, khó tự phân hủy và gây ra nhiều hệ lụy nếu thải trực tiếp vào môi trường như ô nhiễm chất hữu cơ và lượng oxy hòa tan sẽ giảm đi [2]. Khi nồng độ ô nhiễm tăng cao có thể gây chết hàng loạt cho các loài thực vật, động vật thủy sinh và làm hỏng hệ sinh thái dưới nước. Ngoài ra, MB có thể gây tổn thương không thể phục hồi cho mắt người, nhịp tim tăng, nôn mửa, thậm chí là gây ung thư [3]. Do đó, việc tìm ra phương pháp xử lý MB khỏi dòng chất thải trước khi thải vào nguồn nước với chi phí thấp, áp dụng hiệu quả và thân thiện với môi trường sinh thái là rất quan trọng.

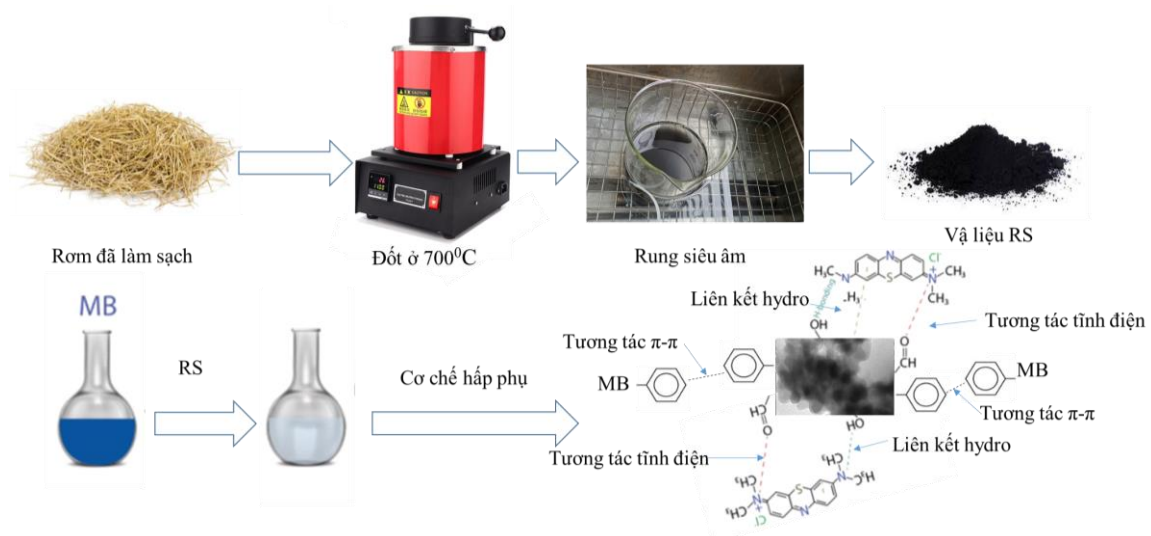
Các phương pháp loại bỏ thuốc nhuộm chính hiện nay đang được áp dụng như oxi hóa, oxi hóa nâng cao, trao đổi ion, quang xúc tác, màng lọc, hấp phụ [4] - [8]. Trong số các phương pháp này, hấp phụ là phương pháp được sử dụng rộng rãi vì dễ vận hành, hiệu quả xử lý tốt và chi phí thấp. Các chất hấp phụ thường được sử dụng như: than hoạt tính, than sinh học, bentonite và chất thải trong ngành nông nghiệp như cà phê, rơm rạ, v.v. [9], [10] đã được nghiên cứu, chế tạo làm vật liệu để hấp phụ MB trong nước do ưu điểm sẵn có, giá thành thấp.

Lúa là cây trồng quan trọng và phổ biến ở Việt Nam, với diện tích trồng lớn, do đó lượng rơm rạ sản sinh sau mỗi vụ thu hoạch hàng năm rất lớn. Thường thì người dân tận dụng nguồn rơm rạ này để làm phân bón, thức ăn cho gia súc, v.v. tỷ lệ này còn thấp và chủ yếu rơm bị đem đốt bỏ. Việc tận dụng nguồn rơm rạ phế phẩm sau thu hoạch để chế tạo vật liệu hấp phụ giá rẻ là việc làm cần thiết để hạn chế lãng phí đồng thời giảm ô nhiễm môi trường đang được quan tâm nghiên cứu để loại bỏ các chất ô nhiễm khác nhau trong nước [11] - [13].

Do đó, mục đích của nghiên cứu này là (1) trình bày một cách thức đơn giản chế tạo vật liệu hấp phụ từ rơm (RS) sử dụng phương pháp sốc nhiệt; (2) ứng dụng vật liệu RS hấp phụ loại bỏ thuốc nhuộm MB trong nước đồng thời đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến việc loại bỏ MB trong nước; (3) phân tích các đặc điểm và cơ chế của quá trình hấp phụ MB lên vật liệu RS. Các kết quả này cung cấp một kỹ thuật mới để tận dụng hiệu quả nguồn phế thải nông nghiệp là rơm để tạo ra vật liệu hấp phụ loại bỏ MB nói riêng và các chất ô nhiễm trong nước nói chung.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Chế tạo mẫu



Hình 1. Sơ đồ quá trình chế tạo mẫu RS cho ứng dụng hấp phụ xử lý MB trong nước

Hình 1 là sơ đồ quá trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp sốc nhiệt. Quá trình chế tạo được thực hiện với lò graphite (220 V, 1400 W, nhiệt độ tối đa 1150 °C). Đầu tiên, rom được thu gom và làm sạch, cắt khúc, rửa với nước cất, sấy khô và bảo quản. Tiếp đến, cho 60 g rom được cho vào lò graphite đậy nắp để hạn chế khí trao đổi trong quá trình đốt, nhiệt độ lò được nâng tới 700 °C và giữ ổn định trong 30 phút. Vật liệu sau đốt được đổ trực tiếp vào 500 ml nước cất hai lần để nhiệt độ giảm đột ngột gây ra sự sốc nhiệt. Sau đó, hỗn hợp vật liệu được đem rung siêu âm trong 2 h. Dung dịch chứa vật liệu được để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc rửa (01 lần) với nước cất, sấy khô, nghiền mịn, cho vào lọ và bảo quản bằng tủ hút âm, ký hiệu mẫu là RS, mỗi mẻ chế tạo trung bình thu được khoảng 17 g vật liệu RS. RS được nghiên cứu các đặc trưng hình thái học, cấu trúc và ứng dụng để xử lý MB trong nước.

2.2. Khảo sát hình thái học và cấu trúc của vật liệu

Hình thái và cấu trúc của vật liệu trong nghiên cứu này được khảo sát thông qua các phép đo: Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) tại Viện vệ sinh dịch tễ Trung ương, Hà Nội. Micro - Raman (Raman Horiba Jobin Yvon Lab RAM HR 800) và nhiễu xạ tia X được đo trên máy D2 Phaser Bruker tại trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên. Diện tích bề mặt riêng của mẫu được xác định bằng cách đo đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ trên thiết bị tristar 3000 ở 77 K; Phổ FTIR được đo tại khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.3. Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Dung dịch NaCl 0,1 M được chia làm 11 cốc và điều chỉnh pH đến các giá trị pH_i từ 2 đến 12. Lấy 50 ml dung dịch NaCl 0,1 M đã điều chỉnh tới pH_i lần lượt cho vào 12 bình tam giác chứa 0,02 g vật liệu. Cho các bình tam giác này lên máy lắc và lắc liên tục trong vòng 48 h ở tốc độ 200 vòng trong một phút. Sau thời gian lắc đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) của các dung dịch trên. Xác định ΔpH: Sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là ΔpH = pH_i - pH_f. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i, điểm giao nhau của đường cong với trục pH_i là điểm đẳng điện tại đó giá trị ΔpH = 0.

2.4. Thử nghiệm hấp phụ

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như pH, thời gian phản ứng, nồng độ đầu của dung dịch MB, khối lượng đến khả năng hấp phụ của vật liệu đều được tiến hành với thể tích dung dịch 50 ml trong bình tam giác và một lượng vật liệu nhất định, thực hiện ở nhiệt độ phòng, lắc đều bằng máy lắc ở tốc độ 200 vòng/phút (v/p). Mẫu dung dịch được lấy theo thời gian đem ly tâm loại bỏ vật liệu và đo nồng độ MB còn lại trong dung dịch bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis Hitachi UH5300 ở bước sóng 665 nm (tại phòng thí nghiệm thuộc Bộ môn Lý- Lý sinh y học, Trường Đại học Y- Dược, Đại học Thái Nguyên).

Dung lượng hấp phụ (q), hiệu suất hấp phụ (H) được tính theo công thức (1) và (2):

$$q = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$H = \frac{(C_o - C)}{C_o} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó: q: dung lượng hấp phụ (mg/g); V: thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L); m: khối lượng chất hấp phụ (g); C_o: nồng độ dung dịch ban đầu (mg/L); C: nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L).

Hai mô hình Langmuir và Freundlich được áp dụng để đánh giá quá trình đẳng nhiệt hấp phụ và chỉ ra dung lượng hấp phụ MB cực đại lên vật liệu:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C}{q_{max}} \quad (3)$$

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} C \quad (4)$$

Trong đó, q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại, K_L , K_F , n là các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt.

Động học hấp phụ được nghiên cứu từ các kết quả thí nghiệm hấp phụ khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ:

Mô hình động học hấp phụ bậc 1:

$$\ln(q_{e,\text{exp}} - q_t) = -k_1 t + \ln q_{e,\text{theo}} \quad (5)$$

Trong đó, k_1 (1/phút); q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g); q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ. Các giá trị k_1 và q_e được tính từ đồ thị của mối liên hệ giữa $\ln(q_{e,\text{exp}} - q_t)$ và t .

Mô hình giả động học bậc 2:

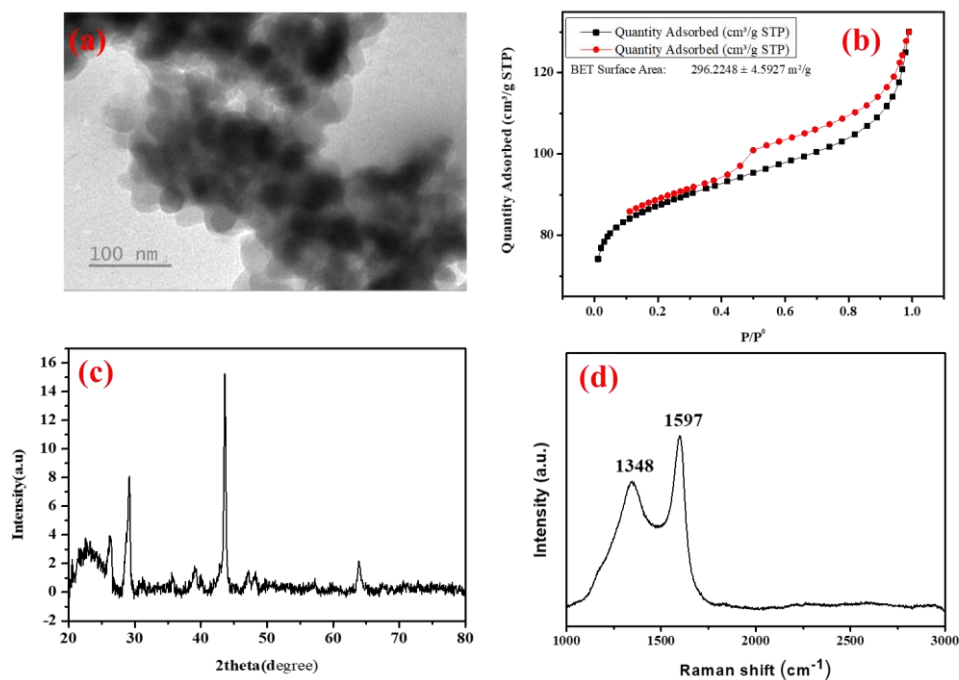
$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (6)$$

Trong đó, k_2 (g/mg.phút) là hằng số tốc độ hấp phụ tương đối. Từ đồ thị mối liên hệ giữa t/q_t và t có thể tính được các giá trị q_e và k_2 .

3. Kết quả và thảo luận

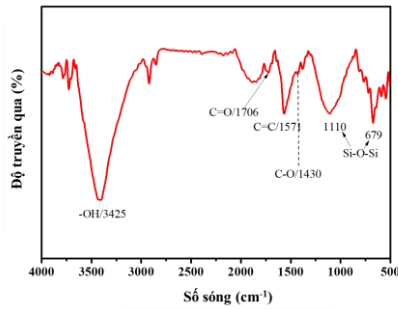
3.1. Đặc điểm hình thái và cấu trúc của vật liệu RS

Hình 2a là hình ảnh của vật liệu, kết quả của phép đo TEM, có thể thấy vật liệu RS có dạng những hạt nhỏ kích thước nanomet. Các hạt với kích thước khác nhau xếp xen kẽ nhau tạo ra cấu trúc xốp. Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ BET (Hình 2b) chỉ ra vật liệu RS có diện tích bề mặt riêng khoảng 296,22 m²/g. Cấu trúc tinh thể được đánh giá qua giản đồ XRD và phổ raman như Hình 2c và Hình 2d. Giản đồ XRD Hình 2c chỉ ra có một đỉnh đặc trưng của cacbon tinh thể tại $2\theta = 43,68^\circ$ và đỉnh nhỏ tại $2\theta = 64,11$ đặc trưng cho SiO₂ tinh thể. Trên Hình 2d, các đỉnh đặc trưng Raman của RS xuất hiện xung quanh 1340 cm⁻¹ (đỉnh D) và 1600 cm⁻¹ (đỉnh G) với tỷ lệ cường độ lớn hơn của đỉnh D so với đỉnh G ($I_D/I_G = 0,74$) cho thấy trong cấu trúc cacbon đã có sự pha tạp, có thể là oxit đã được đưa vào vật liệu trong quá trình chế tạo.

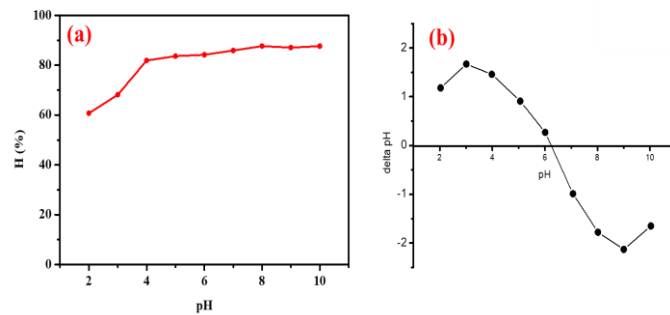


Hình 2. (a) ảnh TEM, (b) BET, (c) giản đồ XRD, (d) phổ raman của vật liệu RS

Bằng việc phân tích thành phần liên kết thông qua phổ FTIR của vật liệu (Hình 3), có sự xuất hiện của các đỉnh tương ứng với các liên kết như OH^- ở tại vị trí đỉnh 3425 cm^{-1} và liên kết $\text{C}=\text{C}$ ở đỉnh 1571 cm^{-1} , liên kết $\text{C}=\text{O}$ ở đỉnh 1706 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ ở đỉnh 1430 cm^{-1} và liên kết $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ở đỉnh 1110 cm^{-1} và 679 cm^{-1} . Kết quả này chỉ ra rằng vật liệu RS có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lớn và trong thành phần có chứa nhiều nhóm chức chứa oxy, các nhóm chức này có ái lực mạnh với các chất thải gây ô nhiễm trong nước [14] cho thấy tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ.



Hình 3. Phổ FTIR của vật liệu RS



Hình 4. (a) Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ, (b) điểm đẳng điện của vật liệu RS

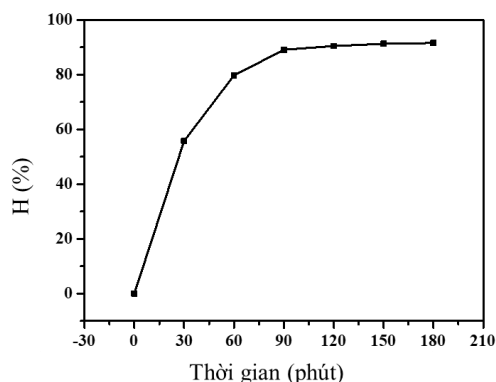
3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu RS

3.2.1. Ảnh hưởng của pH đầu của dung dịch

Hình 4a cho thấy hiệu quả hấp phụ MB lên vật liệu RS thay đổi khi pH của dung dịch ở các giá trị khác nhau. Từ dữ liệu Hình 4a, có thể đánh giá rằng hiệu quả hấp phụ MB lên RS tăng khi pH tăng. Cụ thể, khi pH tăng từ 2 lên 10, hiệu suất tăng từ 60,71% lên 87,6% tương ứng với dung lượng hấp phụ MB tăng từ 30,09 mg/g lên 43,4 mg/g. Môi trường với pH khác nhau sẽ tác động lên trạng thái tích điện trên bề mặt vật liệu và MB. Khi pH dung dịch thấp, môi trường có tính axit, xảy ra quá trình proton hóa các nhóm chức trên bề mặt vật liệu, làm giảm các vị trí hoạt động bề mặt mang điện tích âm của RS, dẫn đến giảm lực hút tĩnh điện giữa RS và MB (dạng cation) trong dung dịch và do đó ức chế sự hấp phụ MB. Ngược lại, ở các giá trị pH cao hơn (nồng độ H^+ trong dung dịch giảm), hiệu quả hấp phụ tăng lên do bề mặt vật liệu mang nhiều điện tích âm hơn. Điều này phù hợp với kết quả khảo sát điểm đẳng điện như Hình 4b, với giá trị điểm đẳng điện thu được của vật liệu RS là 6,25. Trong khoảng pH lớn hơn 4 hiệu quả xử lý MB của vật liệu có tăng tuy nhiên sự tăng là không nhiều; ở khoảng pH từ 6 đến 8 hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu RS đạt được là từ 84,19% đến 87,62%, dung lượng hấp phụ tương ứng từ 41,73 mg/g đến 43,44 mg/g. Do đó, giá trị pH ban đầu của dung dịch MB trong các thí nghiệm tiếp theo được lựa chọn là khoảng từ 6 đến 8.

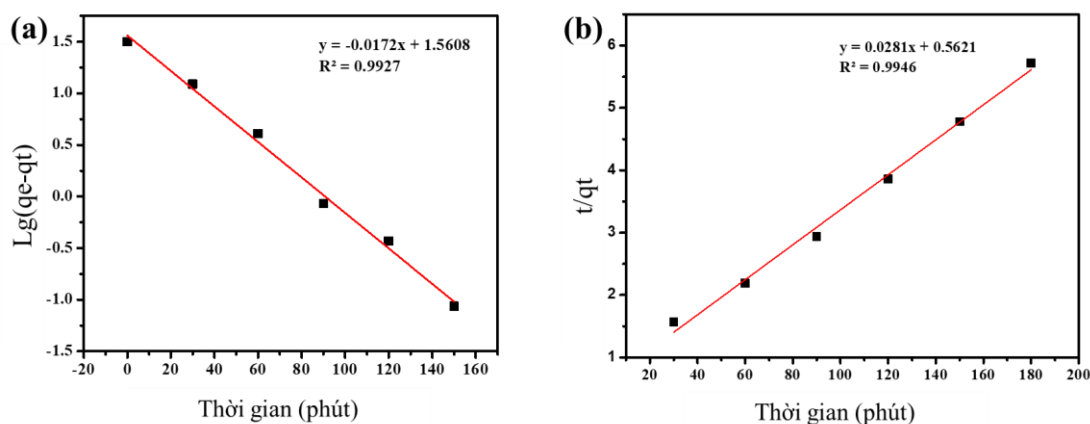
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Hình 5 mô tả mối liên hệ giữa thời gian phản ứng với hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu RS. Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban đầu 20 mg/L, thời gian phản ứng 180 phút. Trong giai đoạn đầu (khoảng 90 phút đầu) sự hấp phụ diễn ra nhanh, theo tính toán khoảng 89% MB trong dung dịch đã được hấp phụ lên vật liệu RS và dung lượng hấp phụ đạt được là 45,93 mg/g. Điều này xảy ra có thể lý giải ban đầu một lượng lớn tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu dễ dàng tiếp cận với các phân tử MB có trong dung dịch và xảy ra sự hấp phụ. Sau đó, tốc độ hấp phụ giảm và lượng hấp phụ tăng lên không đáng kể thể hiện cho đến thời điểm 180 phút, hiệu suất hấp phụ đạt 91,57%. Nồng độ MB trong dung dịch giảm và có thể hầu hết các vị trí hấp phụ của RS đều bị chiếm giữ. Do đó, thời gian cân bằng hấp phụ cho các thí nghiệm tiếp theo đối với MB là khoảng 90 phút.



Hình 5. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu RS theo thời gian

Các kết quả thu được từ thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, chúng tôi nghiên cứu động học hấp phụ MB lên RS thông qua hai mô hình động học hấp phụ bậc 1 và 2. Kết quả được chỉ ra như trên Hình 6 và Bảng 1.



Hình 6. Động học hấp phụ bậc 1(a) và bậc 2(b) của quá trình hấp phụ MB lên vật liệu RS

Bảng 1. Các thông số động học hấp phụ

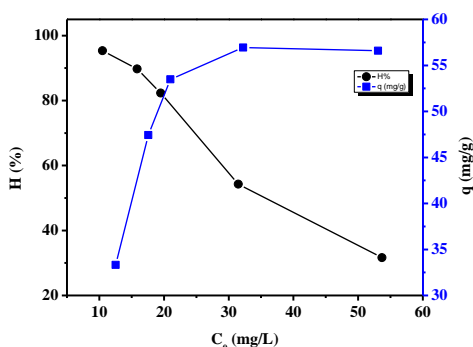
Chất bị hấp phụ	Động học bậc 1			$q_{\text{thực nghiệm}}$ (mg/g)	Động học bậc 2		
	R^2	q_e (mg/g)	k_1 (phút ⁻¹)		R^2	q_e (mg/g)	k_1 (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)
MB	0,9927	36,37	0,04	31,48	0,9946	35,59	0,0014

Theo kết quả ở Hình 6 và Bảng 1, hệ số R^2 trong cả hai mô hình đều cao cho thấy sự phù hợp tương đối với cả hai mô hình, trong đó R^2 trong mô hình động học bậc 2 cao hơn thể hiện sự phù hợp cao hơn. Mặt khác, giá trị dung lượng hấp phụ tính theo mô hình (35,59 mg/g) gần giá trị 31,48 mg/g xác định bằng thực nghiệm. Do đó, quá trình động học hấp phụ MB lên RS phù hợp với mô hình động học bậc 2 hơn. Điều này cho thấy sự hấp phụ MB lên RS có đóng góp của quá trình hấp phụ hóa học [15].

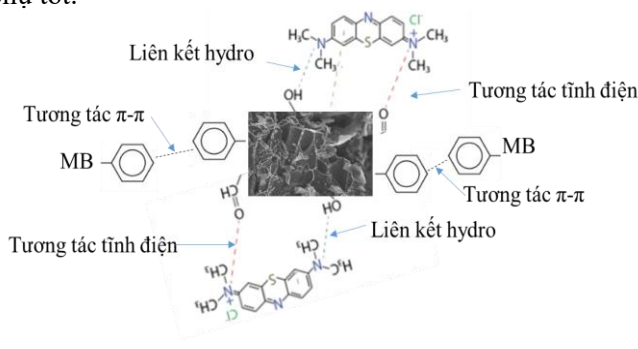
3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của MB

Nồng độ MB ban đầu trong dung dịch ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu RS thể hiện như trên Hình 7. Trong các thí nghiệm này, chúng tôi sử dụng khối lượng vật liệu là 0,03 g, các nồng độ ban đầu được khảo sát từ 10 đến 50 mg/L. Có thể thấy hiệu suất hấp phụ giảm từ 95,34% khi tiến hành hấp phụ với nồng độ 10,48 mg/L xuống còn 31,62% với nồng độ 53,69 mg/L trong khi dung lượng hấp phụ lại tăng tương ứng từ 33,31 mg/g lên 56,59 mg/g. Điều này được giải thích, ở cùng một lượng vật liệu 0,03 g (số tâm hấp phụ không đổi), khi nồng độ MB

ban đầu thấp, tỷ lệ phân tử MB tiếp cận và phản ứng với tâm hấp phụ cao làm cho hiệu suất xử lý MB cao. Ngược lại, khi nồng độ MB tăng lên, các tâm hấp phụ trên vật liệu còn lại giảm do đã hấp phụ các phân tử MB, đồng thời các phân tử MB đã được hấp phụ trên vật liệu tạo tương tác đẩy với các phân tử MB còn lại trong dung dịch làm cản trở sự hấp phụ. Trong khi đó, dung lượng hấp phụ tăng dần theo sự tăng của nồng độ MB ban đầu, có thể được lý giải khi nồng độ tăng, động lực hấp phụ tăng dẫn đến số tâm hấp phụ trên vật liệu được điền đầy cao hơn so với ở nồng độ thấp, dẫn đến dung lượng hấp phụ tăng. Tuy nhiên, sự tăng này đạt đến giá trị dung lượng khoảng 56,9 mg/g thì dung lượng hấp phụ tăng thêm không đáng kể khi nồng độ MB ban đầu tăng lên. Cơ chế của quá trình hấp phụ chúng tôi giải thích như thể hiện trên Hình 8. Theo đó, cơ chế hấp phụ MB lên RS trong nước chủ yếu liên quan đến lực tương tác tĩnh điện, liên kết hydro và tương tác π - π . Như đã chỉ ra ở trên, hiệu quả xử lý MB cao hơn ở những giá trị pH lớn hơn, đồng thời, bề mặt của RS mang điện âm khi pH lớn hơn $pH_z = 6,25$. Do đó quá trình hấp phụ xảy ra có thể do lực hút tĩnh điện giữa RS mang điện âm và cation MB. Tuy nhiên, có thể thấy ở những giá trị pH thấp hơn pH_z , vật liệu vẫn có khả năng hấp phụ nhất định. Do đó, ngoài sự hấp phụ nhờ tương tác tĩnh điện còn do các tương tác khác như tương tác π - π giữa vòng thơm có trên vật liệu và vòng thơm trong cấu trúc của MB, hay có thể một phần nhờ liên kết hydro giữa các nhóm chức năng của MB với oxi của vật liệu RS. Các đặc tính cấu trúc xốp với nhiều nhóm chức năng chứa oxi có trong vật liệu đã tạo điều kiện thuận lợi cho các tương tác này giữa vật liệu RS và MB dẫn đến khả năng hấp phụ tốt.

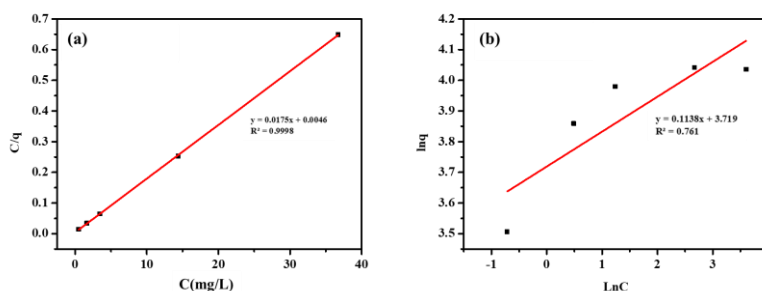


Hình 7. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu RS ở các nồng độ MB ban đầu khác nhau



Hình 8. Cơ chế hấp phụ của RS đối với MB

Các mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được áp dụng để đánh giá sự phù hợp giữa quá trình thực nghiệm với các mô hình này. Kết quả tính toán theo hai mô hình đẳng nhiệt này được thể hiện như trên Hình 9.



Hình 9. Mô hình Langmuir (a) và Freundlich (b).

Bảng 2. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB lên RS

Chất bị hấp phụ	Đẳng nhiệt Langmuir				Đẳng nhiệt Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	n	K_F (L/mg)	R^2
MB	57,14	3,80	0,9998	0,004	8,7	41,22	0,761

Kết quả trên Hình 9 cho thấy sự hấp phụ MB lên RS phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn do hệ số R^2 cao hơn so với mô hình Freundlich. Điều đó cho thấy quá trình hấp phụ MB lên RS là quá trình hấp phụ đơn lớp. Kết quả tính toán trên mô hình Langmuir thu được dung lượng hấp phụ MB cực đại lên RS là 57,14 mg/g, hệ số $R_L = 0,004 < 1$ cho thấy sự hấp phụ diễn ra thuận lợi. Ngoài ra, mô hình đẳng nhiệt Freundlich cho kết quả với $n = 8,7$ nằm trong khoảng 1-10 cũng thể hiện rằng sự hấp phụ đa lớp MB lên RS diễn ra thuận lợi trên bề mặt vật liệu không đồng nhất [16]. Để so sánh dung lượng hấp phụ MB trên vật liệu RS với một số vật liệu khác trước đây chế tạo từ chất thải và than sinh học được chỉ ra trên Bảng 3. Qua so sánh này có thể thấy vật liệu RS được chế tạo bằng phương pháp sốc nhiệt có sự hỗ trợ của siêu âm có khả năng hấp phụ tốt mà không cần biến tính. Do đó, nghiên cứu này không chỉ tận dụng được nguồn phế liệu từ nông nghiệp mà còn cung cấp một phương pháp để chế tạo vật liệu hấp phụ để loại bỏ MB trong nước.

Bảng 3. So sánh khả năng hấp phụ MB của các loại than sinh học khác nhau

Vật liệu	pH	Thời gian	q_{max} (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Trấu biến tính Zn/Al	5	150	15,85	[17]
Bùn thải	9,5	30	51,1	[18]
Than sinh học từ hạt vải	6	120	124,53	[19]
Than hoạt tính từ bã mía	-	120	24,5	[20]
RS	6-8	90	57,14	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo được vật liệu hấp phụ RS từ rơm bằng phương pháp sốc nhiệt. Kết quả nghiên cứu hình thái học và cấu trúc cho thấy RS có dạng hạt kích thước nano với diện tích bề mặt riêng khoảng 296,22 m²/g, trong thành phần chứa các nhóm chức oxi như OH⁻, C=O, C-O thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Sự hấp phụ MB lên vật liệu được nghiên cứu, kết quả cho thấy sự hấp phụ diễn ra tốt nhất với pH từ 6 đến 8, thời gian cân bằng hấp phụ 90 phút, ở nhiệt độ phòng. Dung lượng hấp phụ cực đại từ kết quả tính toán trên mô hình đẳng nhiệt Langmuir đạt 57,14 mg/g gợi mở tiềm năng ứng dụng vật liệu RS trong xử lý chất màu MB trong nước và thuốc nhuộm trong nước thải công nghiệp. Để có đầy đủ cơ sở để đưa vật liệu RS vào các ứng dụng thực tế vẫn cần những nghiên cứu đánh giá chi tiết hơn về các thông số chế tạo ảnh hưởng tới đặc điểm cấu trúc cũng như độ xốp của vật liệu để cải thiện hiệu quả hấp phụ và đánh giá tái sử dụng vật liệu sau hấp phụ.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài có mã số T2024-07-06, Trường Đại học Công nghệ thông tin và Truyền thông, Đại học Thái Nguyên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. A. Bezzerrouk, M. Bousmaha, M. Hassan, A. Akriche, B. Kharroubi, and R. Naceur, "Enhanced methylene blue removal efficiency of SnO₂ thin film using sono-photocatalytic processes," *Optical Materials*, vol. 117, 2021, Art. no. 111116.
- [2] Y. Zhang, Y. Zheng, Y. Yang, J. Huang, A. R. Zimmerman, H. Chen, X. Hu, and B. Gao, "Mechanisms and adsorption capacities of hydrogen peroxide modified ball milled biochar for the removal of methylene blue from aqueous solutions," *Bioresource Technology*, vol. 337, 2021, Art. no. 125432.
- [3] F. Wang and S. P. Yeap, "Using magneto-adsorbent for methylene Blue removal: A decision-making via analytical hierarchy process (AHP)," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, 2021, Art. no. 101948.
- [4] Y. Hu, D. Chen, S. Wang, R. Zhang, Y. Wang, and M. Liu, "Activation of peroxymonosulfate by nitrogen-doped porous carbon for efficient degradation of organic pollutants in water: Performance and mechanism," *Separation and Purification Technology*, vol. 280, 2022, Art. no. 119791.

- [5] R. H. Waghchaure, V. A. Adole, and B. S. Jagdale, "Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 143, 2022, Art. no. 109764.
- [6] D. Zhang, F. Dai, P. Zhang, Z. An, Y. Zhao, and L. Chen, "The photodegradation of methylene blue in water with PVDF/GO/ZnO composite membrane," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 96, pp. 684-692, 2019.
- [7] D. Dimbo, M. Abewaa, E. Adino, A. Mengistu, T. Takele, A. Oro, and M. Rangaraju, "Methylene blue adsorption from aqueous solution using activated carbon of *spathodea campanulata*," *Results in Engineering*, vol. 21, 2024, Art. no. 101910.
- [8] X. Zhang, A. Sathiyaseelan, L. Zhang, Y. Lu, T. Jin, and M.-H. Wang, "Zirconium and cerium dioxide fabricated activated carbon-based nanocomposites for enhanced adsorption and photocatalytic removal of methylene blue and tetracycline hydrochloride," *Environmental Research*, vol. 261, 2024, Art. no. 119720.
- [9] X.-J. Liu, M.-F. Li, and S. K. Singh, "Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 12, pp. 1434-1445, 2021.
- [10] S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, and Y.-S. Ho, "Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, no. 1-3, pp. 630-633, 2009.
- [11] W.-T. Tan, H. Zhou, S.-F. Tang, P. Zeng, J.-F. Gu, and B.-H. Liao, "Enhancing Cd (II) adsorption on rice straw biochar by modification of iron and manganese oxides," *Environmental Pollution*, vol. 300, 2022, Art. no. 118899.
- [12] Z. Liu, F. Zhen, Q. Zhang, X. Qian, W. Li, Y. Sun, L. Zhang, and B. Qu, "Nanoporous biochar with high specific surface area based on rice straw digestion residue for efficient adsorption of mercury ion from water," *Bioresource Technology*, vol. 359, 2022, Art. no. 127471.
- [13] H. Ezz, M. G. Ibrahim, M. Fujii, and M. Nasr, "Enhanced removal of methylene blue dye by sustainable biochar derived from rice straw digestate," *Key Engineering Materials*, vol. 932, pp. 119-129, 2022.
- [14] V. H. Pham, N. M. Phan, N. H. Phan, N. H. Nguyen, T. O. Phung, H. T. Nguyen, T. D. Tran, V. T. Dang, and V. D. Nguyen, "Gram-scale synthesis of electrochemically oxygenated graphene nanosheets for removal of methylene blue from aqueous solution," *Nanotechnology*, vol. 32, no. 16, p. 16LT01, 2021.
- [15] D. Kołodyńska, R. Wnętrzak, J. Leahy, M. Hayes, W. Kwapiński, and Z. Hubicki, "Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, pp. 295-305, 2012.
- [16] M. Bardhan, T. M. Novera, M. Tabassum, M. A. Islam, A. H. Jawad, and M. A. Islam, "Adsorption of methylene blue onto betel nut husk-based activated carbon prepared by sodium hydroxide activation process," *Water Science and Technology*, vol. 82, no. 9, pp. 1932-1949, 2020.
- [17] A. Lesbani, P. M. S. B. N. Siregar, N. R. Palapa, T. Taher, and F. Riyanti, "Adsorptive Removal Methylene-Blue Using Zn/Al LDH Modified Rice Husk Biochar," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 30, no. 4, pp. 3117-3124, 2021.
- [18] M. R. Ribeiro, Y. D. M. Guimarães, I. F. Silva, C. A. Almeida, M. S. V. Silva, M. A. Nascimento, U. P. D. Silva, E. V. Varejao, N. D. S. Renato, and A. P. D. C. Teixeira, "Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, 2021, Art. no. 105367.
- [19] S. Sahu, S. Pahi, S. Tripathy, S. K. Singh, A. Behera, U. K. Sahu, and R. K. Patel, "Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 315, 2020, Art. no. 113743.
- [20] V. A. Nguyen, T. K. T. Nguyen, T. N. Nguyen, T. C. Tran, D. L. Tran, X. V. Do, X. D. Mai, and T. T. H. Dang, "One-step synthesis of activated carbon from sugarcane bagasse," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 226, no. 11, pp. 47-52, 2021.