



Than hoạt tính từ đũa tre và ứng dụng hấp phụ methylene blue

Production of activated carbon from bamboo chopsticks and its application in methylene blue adsorption

Ngô Quốc Hậu^{1,2}, Nguyễn Phúc Thọ^{1,2}, Đái Huệ Ngân^{1,2,*}

¹ Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ, P. Chợ Quán, Tp. HCM, 70000, Việt Nam

² Đại học Quốc Gia Tp. HCM, Võ Trường Toản, P. Linh Trung, Tp. HCM, 70000, Việt Nam

*Email: dhngan@hcmus.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 17/09/2025

Accepted: 20/11/2025

Published: 30/12/2025

Keywords:

activated carbon;
 adsorption;
 bamboo chopsticks;
 methylene blue

ABSTRACT

Activated carbon from bamboo chopsticks (BCAC) was prepared via hydrothermal pretreatment with 3.5% H₂SO₄ followed by KOH activation. Pretreatment reduced lignin, ash, and moisture while enriching cellulose, hemicellulose, and total carbohydrates. The optimal activation condition was 800 °C for 120 min, yielding a BET surface area of 397.6 m²/g and micropores with an average size of 1.2 nm. XRD, SEM, and FT-IR confirmed the structural transformation from cellulose-rich biomass to amorphous carbon, characterized by the emergence of graphitic domains and oxygenated functional groups. MB adsorption performance was strongly pH-dependent, enhanced above the pH_{pzc} (3.4). Kinetic analysis revealed that the pseudo-second-order model provided the best description of the process, indicating chemisorption with multi-step diffusion. The Langmuir isotherm provided the best fit, with a maximum adsorption capacity of 54.95 mg/g. FT-IR after adsorption revealed multiple interaction mechanisms, including electrostatic attraction, π-π stacking, hydrogen bonding, and van der Waals forces. Desorption studies indicated ethanol was more efficient than HCl in regenerating BCAC, and reusability tests showed stable performance over two cycles before declining. These findings highlight BCAC as a promising, low-cost adsorbent for dye removal, demonstrating potential for wastewater treatment applications.

Giới thiệu chung

Sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp như dệt may, in ấn dẫn đến việc tạo ra một lượng lớn nước thải chứa thuốc nhuộm chưa qua xử lý gây ra những tác hại nghiêm trọng đối với môi trường và sức khỏe con người [1]. Hơn 100,000 loại thuốc nhuộm được sử dụng trong ngành in và nhuộm, nơi phần lớn nước thải công nghiệp được thải ra môi trường nước,

do độc tính và độ bền hóa học cao, thuốc nhuộm có thể gây ảnh hưởng tiêu cực đến sinh vật thông qua chuỗi sinh thái [1,2]. Trong đó, methylene blue (MB) là một loại thuốc nhuộm cation, được sử dụng rộng rãi để nhuộm bông, acrylic, lụa, giấy và sản xuất mực nhờ tính tan trong nước tốt và độ bền màu cao [3]. MB có thể gây ra các tác động xấu đến sức khỏe như buồn nôn, nôn mửa, chóng mặt, mệt mỏi và các phản ứng bất lợi khác khi vô tình nuốt phải, thậm chí có thể gây

biến chứng nguy hiểm tính mạng [4]. Hiện nay, các kỹ thuật xử lý thuốc nhuộm khỏi nước thải bao gồm hấp phụ [5], trao đổi ion [6], quang xúc tác [7], oxy hóa [8] và siêu lọc [9]. Trong đó, hấp phụ là một trong những phương pháp tiềm năng để xử lý nước thải nhờ ưu điểm vận hành đơn giản, chi phí thấp và có nguồn nguyên liệu phong phú [10]. Than hoạt tính từ sinh khối là vật liệu hấp phụ có ưu điểm về nguồn nguyên liệu dồi dào, giá thành thấp, thân thiện với môi trường được tổng hợp từ tự nhiên hoặc phế thải nông nghiệp. Phương pháp hoạt hóa hóa học là phương pháp phổ biến được sử dụng để sản xuất than hoạt tính [11]. Tác nhân hoạt hóa thường được sử dụng gồm H_3PO_4 , NaOH, KOH và $ZnCl_2$ [11,12]. Trong đó, KOH và $ZnCl_2$ thường tổng hợp được than hoạt tính có hiệu suất và diện tích bề mặt riêng cao, nhưng KOH thân thiện với môi trường hơn nên KOH được sử dụng thường xuyên hơn $ZnCl_2$ [11].

Trong bối cảnh chất thải rắn ngày càng tăng, việc tận dụng các nguồn phế phẩm sinh học như đũa tre thải đang mở ra hướng đi tiềm năng trong lĩnh vực năng lượng tái tạo. Theo thống kê, mỗi năm thế giới tiêu thụ khoảng 80 tỷ đôi đũa dùng một lần, trong đó Trung Quốc và Nhật Bản là hai quốc gia tiêu thụ lớn nhất với sản lượng lần lượt khoảng 57 – 80 tỷ đôi và 24 tỷ đôi mỗi năm [13]. Từ đó, có thể thấy đũa tre thải trở thành nguồn nguyên liệu sinh khối giàu tiềm năng cho sản xuất năng lượng tái tạo vì là một loại phế phẩm sinh khối có sẵn và dễ thu gom. Một trong những nghiên cứu tiềm năng cho việc tận dụng nguồn sinh khối như nghiên cứu [14] đã sử dụng các phương pháp tiền xử lý để nâng cao hiệu quả lên men sinh hydro từ dịch thủy phân sinh khối tre, nhưng sản phẩm phụ là phần rắn sau quá trình tiền xử lý vẫn chưa được tận dụng. Do đó, chuyển hóa bã rắn sinh khối sau quá trình tiền xử lý thành than hoạt tính ứng dụng trong xử lý nước thải là một phương pháp tiềm năng để tận dụng triệt để nguồn sinh khối cho nhiều ứng dụng khác nhau.

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nhiệt phân lên quá trình hoạt hóa than sinh khối từ đũa tre đã tiền xử lý. Đồng thời, đánh giá đặc điểm hình thái, cấu trúc, bề mặt của than hoạt tính điều chế được và khảo sát tính chất hấp phụ của than hoạt tính với thuốc nhuộm methylene blue. Nghiên cứu mở ra hướng mới khi sử dụng bã tre tiền xử lý sau giai đoạn thủy phân lên men sinh hydro để tạo than hoạt tính, tận dụng triệt để sản phẩm phụ trong quá trình chuyển hóa đũa tre thành năng lượng sinh học.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Sulfuric acid (H_2SO_4 ; 98%), hydrochloric acid (HCl; 37%), sodium hydroxide (NaOH; >96%), potassium hydroxide (KOH; 85%), sodium chloride (NaCl; 99,5%), sodium thiosulfate pentahydrate ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), methylene blue trihydrate ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$; 98,5%), iodine (I_2) được mua từ Xilong, Trung Quốc.

Thiết bị

Nồi hấp tiệt trùng Jibimed (LS – 35HD, Trung Quốc), lò nung chân không (GSL – 1100X, MTI, Mỹ), máy lắc (GFL – 3006, Đức), tủ lắc (LSI – 3016R Labtech, Hàn Quốc), cân điện tử 4 số lẻ (Ohaus, PJX1203/E, Mỹ), máy khuấy từ gia nhiệt (DLAB, MS – H280 – Pro, Mỹ), máy đo quang UV – Vis (Specphotometer, T60U, Anh).

Tạo than hoạt tính từ đũa tre bằng phương pháp hoạt hóa với KOH

Đũa tre (cơ sở sản xuất Hoàng Huy, Bình Dương) thành than hoạt tính gồm ba bước chính: tiền xử lý, than hóa và hoạt hóa. Đầu tiên, đũa tre được cắt nhỏ, đun nóng ở $100\text{ }^\circ\text{C}/1$ giờ rồi sấy khô, xay thành bột mịn. Bột tre thô (BP) thu được đem rây qua sàng có kích thước < 0,075 mm để đảm bảo độ mịn đồng nhất. Bước tiền xử lý sử dụng m (g) BP cho vào bình duran chứa V (mL) dung dịch H_2SO_4 3,5% với tỷ lệ 1:15 (g/mL). Thủy nhiệt trong nồi hấp tiệt trùng ở $121\text{ }^\circ\text{C}/1$ giờ rồi để nguội, lọc rửa bằng nước cất. Bã rắn thu được là bột tre tiền xử lý (BPT) sấy khô ở $80\text{ }^\circ\text{C}/24$ giờ. Bước hai, BPT được cho vào thuyền nung, quá trình than hóa thực hiện trong lò nung chân không ở nhiệt độ $350\text{ }^\circ\text{C}/1$ giờ, môi trường khí argon (Ar) với tốc độ gia nhiệt $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$ để chuyển hóa thành than sinh khối (BCB). Cuối cùng, m_1 (g) BCB được cho vào chén nhựa chứa V_1 (mL) dung dịch KOH 12 M với tỉ lệ 1:10 (g/mL). Hỗn hợp này được khuấy từ liên tục trong 1 ngày và lọc rửa bằng nước cất, sấy khô ở $80\text{ }^\circ\text{C}/24$ giờ. Sau đó, chuyển than vào thuyền nung, quá trình nhiệt phân thực hiện trong lò nung chân không với môi trường và tốc độ gia nhiệt như quá trình than hóa. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện hoạt hóa bao gồm nhiệt độ và thời gian lần lượt là 700, 800, 900 $^\circ\text{C}$ trong 60, 90, 120 phút. Sau quá trình nhiệt phân, than được rửa nhiều lần bằng dung dịch HCl 0,1 M và nước cất đến pH=7. Cuối cùng, sấy khô $80\text{ }^\circ\text{C}/24$ giờ thu được than hoạt tính (BCAC).

Các phương pháp phân tích

Thành phần sợi tre bao gồm carbohydrate, độ ẩm và tro được xác định theo các phương pháp của NREL (National Renewable Energy Laboratory) [15]. Xác định lignin không tan trong acid, cellulose và hemicellulose trong tre được thực hiện theo các tiêu chuẩn ASTM

D1103-60, ASTM D1104-56 và ASTM D1106-56. Quy trình tổng quát điều chế than hoạt tính từ dũa tre được thực hiện qua ba giai đoạn chính. Trước hết, dũa tre được nghiền thành bột tre thô (BP), sau đó trải qua bước tiền xử lý để thu được bột tre tiền xử lý (BPT). Tiếp theo, BPT được than hóa nhằm tạo ra than sinh khối (BCB). Cuối cùng, BCB được hoạt hóa để thu được than hoạt tính (BCAC).

Đánh giá đặc điểm hình thái, cấu trúc thông qua các phương pháp như nhiễu xạ tia X (XRD) được quét trong vùng từ $2\theta = 0 - 80^\circ$, đo trên thiết bị D8 Advance Eco (Bruker, Đức). Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) sử dụng thiết bị JSM-IT200 (JEOL, Nhật bản). Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) ghi nhận trên thiết bị Thermal Nicolet 6700 (Hoa Kỳ) ở số sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} .

Đặc điểm bề mặt của than được đánh giá qua phép đo BET thực hiện trên máy Micromeritics Tristar II Plus (Hoa Kỳ) phân tích chất hấp phụ N_2 ở điều kiện nhiệt độ bể phân tích là 77,300 K. Chỉ số iod (IN) sử dụng phương pháp chuẩn độ theo tiêu chuẩn ASTM D4607.

pH_{pzc} được xác định bằng cách cho 0,100 g than vào 50 mL NaCl 0,10 M ở các dung dịch có pH từ 2–10, lắc 48 h ở 300 rpm, lọc, ghi nhận ΔpH theo pH dung dịch ban đầu, pH_{pzc} là giao điểm tại $\Delta\text{pH}=0$.

Hấp phụ methylene blue trên than hoạt tính

Quá trình hấp phụ MB trên than hoạt tính khảo sát các yếu tố ảnh hưởng: giá trị pH (1 – 11), thời gian hấp phụ (0 – 420 phút), nồng độ MB ban đầu (40 – 80 mg/L), khối lượng than (30,0 – 100,0 mg). Các thí nghiệm hấp phụ thực hiện trên máy lắc ngang (GFL 3006, Đức) với tốc độ lắc là 300 vòng/phút ở 303 K. Nồng độ MB trong dung dịch được xác định bằng phương pháp so màu tại bước sóng 664 nm sử dụng máy đo quang UV-VIS Spectrophotometer (T60U, Anh). Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần để tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn tương ứng. Nồng độ MB tại thời điểm t được tính theo công thức (1), trong đó, C_t là nồng độ MB tại thời điểm t (mg/L), Abs là độ hấp thụ quang đo được, d là hệ số pha loãng, a và b là giá trị từ phương trình đường chuẩn.

Lượng chất hấp phụ tại thời điểm cân bằng (q_e , mg/g), lượng hấp phụ tại thời điểm t (q_t , mg/g), và hiệu suất hấp phụ MB (H, %) được tính toán lần lượt theo các công thức (2–4):

$$C_t = \frac{\text{Abs} - b}{a} \times d \quad (1) \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (3) \quad H\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Trong đó: C_0 và C_e (mg/L) là nồng độ MB ban đầu và tại thời điểm cân bằng, V (L) là thể tích dung dịch hấp phụ và m (g) là khối lượng than hoạt tính.

Mô hình động học hấp phụ và đẳng nhiệt hấp phụ

Hai mô hình động học phổ biến được áp dụng rộng rãi là mô hình giả bậc 1 (PFO) và giả bậc 2 (PSO). Mô hình PFO, giả định rằng tốc độ hấp phụ tỉ lệ thuận với sự chênh lệch giữa lượng chất bị hấp phụ tại trạng thái cân bằng và tại thời điểm khảo sát, phản ánh tốt quá trình hấp phụ vật lý. Mô hình PSO, giả định rằng tốc độ hấp phụ phụ thuộc vào bình phương lượng chất còn trống trên bề mặt, mô tả hấp phụ hóa học. Ngoài ra, mô hình khuếch tán nội hạt Weber–Morris được dùng để đánh giá khuếch tán có phải là bước kiểm soát tốc độ hay không [16]. Phương trình hồi quy tuyến tính của ba mô hình động học hấp phụ được đưa ra trong các phương trình sau:

- PFO: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (5)$

- PSO: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$

- Weber-Morris: $q_t = K_p \cdot t^{1/2} + C \quad (7)$

Trong đó: q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g); k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ giả bậc nhất (1/phút); k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ giả bậc hai (g/mg.phút); K_p là hằng số tốc độ hấp phụ khuếch tán nội hạt (mg/g.phút^{1/2}).

Sử dụng các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ là cần thiết nhằm mô tả mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ và nồng độ trong dung dịch tại trạng thái cân bằng. Bốn mô hình phổ biến được sử dụng là Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin–Radushkevich (D–R), mỗi mô hình mô tả một giả định khác nhau về đặc tính bề mặt và cơ chế hấp phụ [17,18]. Phương trình hồi quy tuyến tính của bốn mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được đưa ra trong các phương trình sau:

- Langmuir: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\text{max}}} + \frac{C_e}{q_{\text{max}}} \quad (8)$

- Freundlich: $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$

- Temkin: $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (10)$

- D-R: $\ln q_e = \ln q_{\text{max}} - K_{\text{DR}} \cdot \epsilon^2 \quad (11)$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{\text{DR}}}} \quad (13)$$

Trong đó: q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L (L/mg) là hằng số Langmuir. K_F (mg^(1-1/n)·L^{1/n}/g) và 1/n là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich. K_{DR} (mol²/J²), ϵ (J/mol) là hằng số DR và thế năng

Polanyi, E là năng lượng hấp phụ trung bình (kJ/mol). K_T (L/g), b_T (J/mol) là hằng số Temkin và hệ số nhiệt hấp phụ. R là hằng số khí (8,314 J/mol.K). T là nhiệt độ tuyệt đối (K).

Kết quả và thảo luận

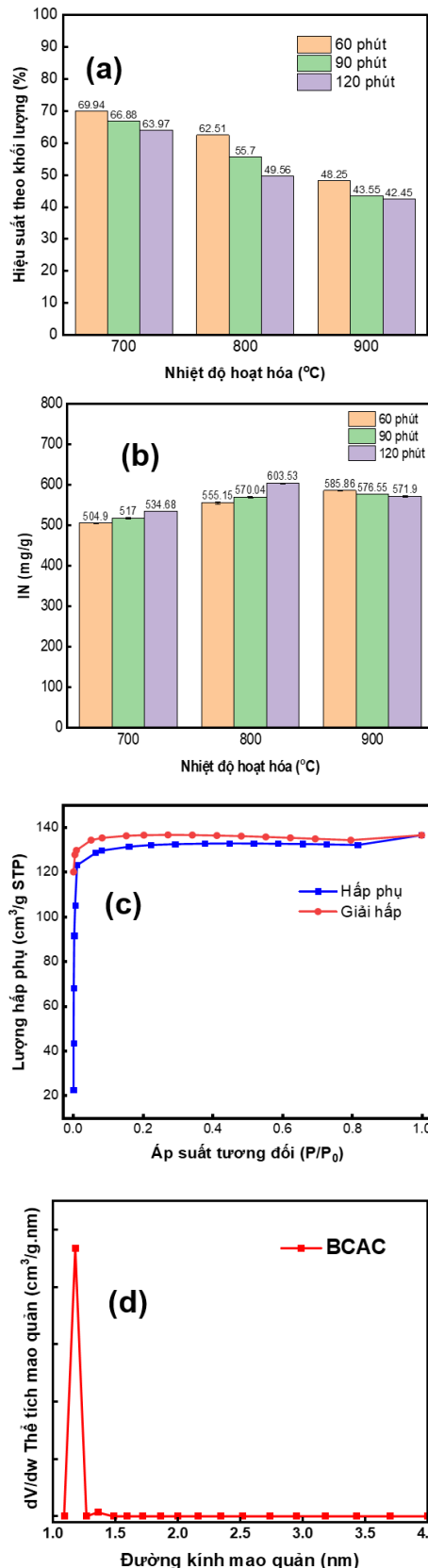
Thành phần sinh khối đũa tre trước và sau tiền xử lý

Thành phần hóa học của đũa tre thay đổi rõ rệt sau tiền xử lý. Hàm lượng cellulose tăng từ 41,07% lên 47,85%, hemicellulose từ 23,52% lên 25,60%, trong khi lignin giảm từ 21,47% xuống 17,30%, tro từ 1,00% xuống 0,12% và độ ẩm từ 8,35% xuống 5,38%. Nhờ đó, tổng carbohydrate tăng từ 65,36% lên 77,04%, cho thấy quá trình tiền xử lý đã loại bỏ đáng kể tạp chất và khoáng vô cơ, đồng thời phân giải một phần lignin dưới điều kiện thủy nhiệt. Nhìn chung, tiền xử lý H_2SO_4 3,5% làm giàu carbohydrate và giảm lignin, tro, độ ẩm, phù hợp với xu hướng được báo cáo trong nghiên cứu [19].

Hiệu suất hoạt hóa theo khối lượng và đặc điểm bề mặt của than hoạt tính từ đũa tre (BCAC)

Hình 1a cho thấy hiệu suất theo khối lượng của quá trình hoạt hóa tại các mức nhiệt độ và thời gian khác nhau. Nhìn chung, hiệu suất có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ và thời gian hoạt hóa. Có thể là do các phản ứng hóa học giữa KOH và carbon tạo ra các sản phẩm khí như CO, CO₂ thoát ra khỏi trong quá trình nung, trong khi muối tan như K₂CO₃ và tạp chất bị loại bỏ khi rửa sau hoạt hóa làm giảm khối lượng than [20]. Kích thước của phân tử I₂ khoảng 0,5 nm nên IN phản ánh kích thước các lỗ xốp vi mao quản < 2 nm. Hình 1b cho thấy chỉ số iod tăng khi nhiệt độ và thời gian hoạt hóa tăng, nhưng ở 900 °C có xu hướng giảm nhẹ. Quá trình phân hủy các thành phần hữu cơ trong sinh khối diễn ra mạnh mẽ, giúp cấu trúc vi mao quản phát triển. Điều kiện hoạt hóa phù hợp để tạo than có khả năng hấp phụ iod tốt là 800 °C trong 120 phút, với IN là 603,53 mg/g, thấp hơn nghiên cứu [21] với IN là 823 mg/g khi sử dụng phương pháp hoạt hóa hơi nước cùng nhiệt độ và thời gian. Tóm lại, BCAC tại điều kiện nhiệt độ là 800 °C trong 120 phút sẽ được chọn để tiếp tục đánh giá cấu trúc, hình thái, đặc điểm bề mặt và khả năng hấp phụ MB.

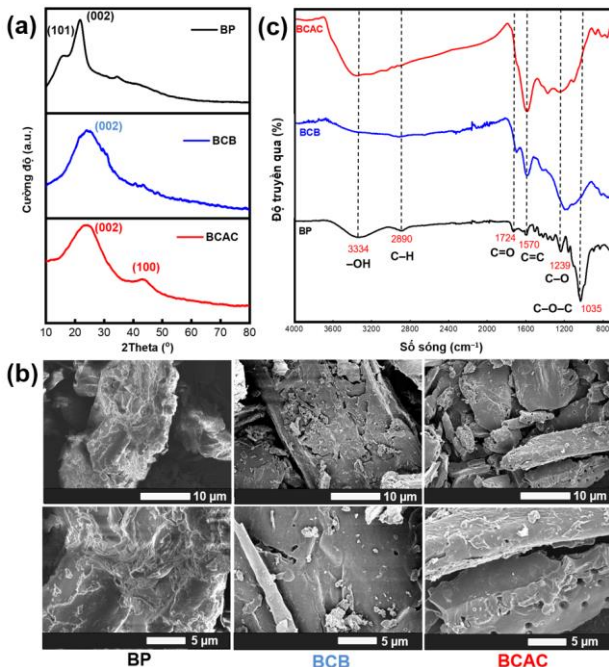
Hình 1c và 1d cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ N₂ của BCAC thuộc dạng I (IUPAC), đặc trưng cho vật liệu có hệ vi mao quản, sự hấp phụ mạnh ở áp suất tương đối thấp. Diện tích bề mặt riêng BET là 397,59 m²/g; đường kính lỗ xốp trung bình là 1,2 nm tương đương so với nghiên cứu [22].



Hình 1: Hiệu suất hoạt hóa theo khối lượng của BCAC (a) và chỉ số iod (mg/g) của BCAC ở 700, 800, 900 °C trong 60, 90 và 120 phút (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ N₂ của BCAC (c) và đường phân bố kích thước mao quản BJH (d)

Đặc điểm hình thái, cấu trúc của BCAC

Nhiều xạ tia X (XRD) được sử dụng để khảo sát sự thay đổi cấu trúc tinh thể của các mẫu bột tre thô (BP), than sinh khối (BCB) và than hoạt tính (BCAC). Hình 2a cho thấy mẫu BP có hai đỉnh đặc trưng xuất hiện tại 2θ khoảng 16° và 23° của cellulose trong sinh khối lignocellulosic [23]. Mẫu BCB cho thấy đỉnh 2θ ở 23° có cường độ giảm và đỉnh bầu rộng hơn, đồng thời đỉnh 2θ tại 16° biến mất. Điều này chứng tỏ cấu trúc tinh thể đã bị phá vỡ, chuyển dần sang carbon vô định hình. Mẫu BCAC sau quá trình hoạt hóa, xuất hiện một đỉnh nhỏ khoảng 2θ ở 43° trong graphitic carbon, cho thấy có sự bắt đầu tái sắp xếp cấu trúc, kết quả này phù hợp với nghiên cứu [24] khi cũng sử dụng phương pháp hoạt hóa KOH ở cùng điều kiện với nguồn nguyên liệu đầu là lá tre. Hình 2b cho thấy ảnh SEM ở 10 μm và 5 μm, mẫu BP các hạt có hình dạng khối lớn, bề mặt trơn nhẵn phản ánh cấu trúc nguyên vẹn đặc trưng của sinh khối chưa qua xử lý. Mẫu BCB có các dấu hiệu phân hủy thành phần sinh khối với bề mặt có các vết nứt, tuy nhiên, các lỗ xốp vẫn chưa hình thành rõ. Ở mẫu BCAC, ảnh SEM cho thấy bề mặt mẫu có mức độ phân hủy nhiều hơn, đồng thời xuất hiện nhiều lỗ xốp dạng tròn trên bề mặt. Điều đó cho thấy hiệu quả của quá trình hoạt hóa trong việc ăn mòn cấu trúc carbon, giúp cấu trúc vi mao quản phát triển.



Hình 2: Giải đồ XRD (a), ảnh SEM (b) và phổ FT-IR của ba mẫu BP, BCB và BCAC (c)

Phổ hồng ngoại FT-IR của các mẫu được trình bày ở Hình 2c. Vùng 3300–3400 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn -OH của cellulose, hemicellulose và

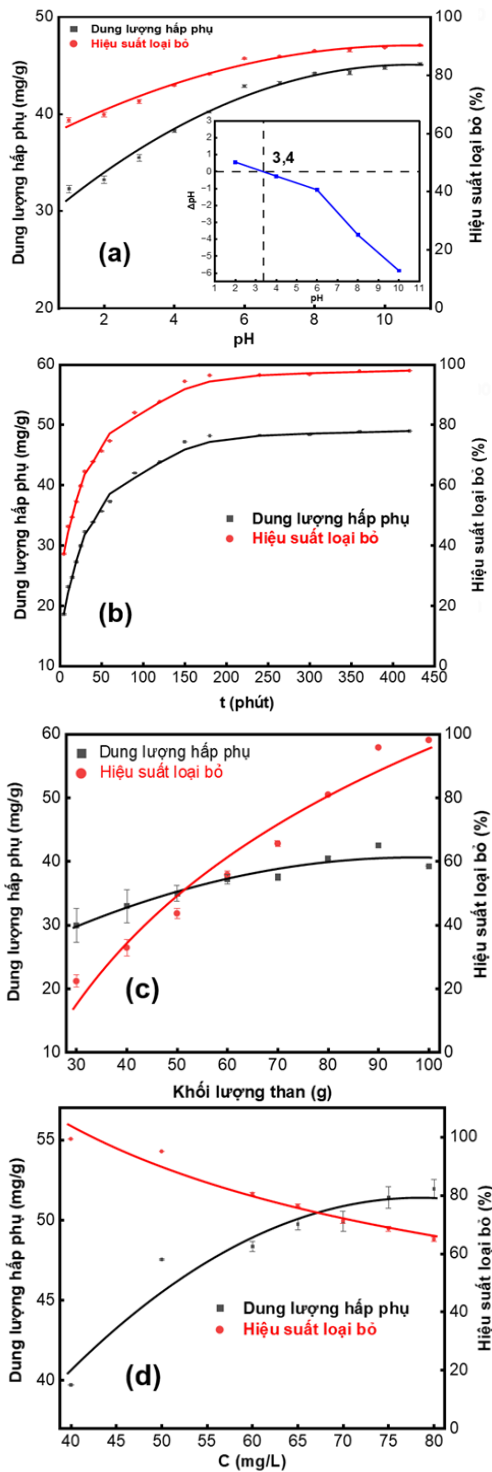
lignin xuất hiện rõ ở mẫu BP, nhưng giảm mạnh ở mẫu BCB do sự phân hủy các thành phần sau khi nung ở 350 °C. Mẫu BCAC có đỉnh -OH rõ nét hơn BCB, có thể do hoạt hóa KOH làm giàu nhóm chức chứa oxy. Vùng 3000–2800 cm⁻¹ (dao động C-H của mạch carbon no) yếu dần ở BCB và BCAC. Vùng 1700–1740 cm⁻¹, đỉnh carbonyl (C=O) đặc trưng của nhóm ester và acid carboxylic giảm cường độ ở BCB và BCAC. Vùng 1570–1620 cm⁻¹ thể hiện dao động C=C của vòng thơm lignin, đỉnh mở rộng ở BCAC phản ánh tái cấu trúc carbon thơm. Vùng 1200–1260 cm⁻¹ (dao động C-O và O-H của polysaccharide) rõ nét ở BP, giảm và dịch chuyển ở BCB, BCAC cho thấy carbohydrate bị phân hủy. Cuối cùng, vùng 1000–1050 cm⁻¹ đặc trưng dao động C-O-C trong liên kết β-1,4-glucosidic, cường độ suy yếu và biến mất ở BCAC, chứng tỏ sự phá hủy khung polysaccharide. Như vậy, phổ FT-IR cho thấy quá trình loại bỏ nhóm chức chứa oxy và chuyển hóa cấu trúc từ vật liệu lignocellulose sang cấu trúc carbon hóa cao, giàu vòng thơm của than hoạt tính [25]. Hình nhỏ trong Hình 3a cho thấy pH_{pzc} của BCAC là 3,4. Kết quả FT-IR cho thấy bề mặt BCAC chứa các nhóm chức oxy như -OH, -COOH và C=O, tuy nhiên các nhóm acid bề mặt phân tán và có mật độ thấp (như phenolic -OH, lactone, carbonyl hoặc carboxyl yếu) thường tạo tín hiệu rộng, cường độ thấp và có thể không hiện rõ trên phổ. Những nhóm này dễ phân ly proton ở pH thấp, làm tăng tính acid của bề mặt và khiến pH_{pzc} giảm. Do đó, giá trị pH_{pzc} 3,4 phản ánh bề mặt BCAC giàu nhóm acid oxy hóa và hydroxyl, phù hợp với quan sát FT-IR, đồng thời giải thích được tại sao một số nhóm chức acid không tạo peak rõ rệt nhưng vẫn ảnh hưởng đáng kể đến tính chất bề mặt [26,27].

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MB

Hình 3a cho thấy ảnh hưởng của pH ở điều kiện 50,00 mL MB 50 mg/L; 30,0 mg BCAC trong 120 phút. Dung lượng hấp phụ và hiệu suất loại bỏ MB của BCAC tăng khi pH tăng từ 1 đến 11. Điều này phù hợp với kết quả pH_{pzc} đo được là 3,4. pH dung dịch > 3,4 thì bề mặt than sẽ mang điện tích âm và BCAC hấp phụ cation MB hiệu quả hơn. Hiệu suất loại bỏ tăng không đáng kể khi pH lớn hơn 8, nên các khảo sát tiếp theo sẽ cố định tại điều kiện này. Đường cong ảnh hưởng của pH tương đương với nghiên cứu [18] dùng than sinh học từ sinh khối tre.

Hình 3b biểu diễn đường cong ảnh hưởng của thời gian ở điều kiện pH=8; 50,00 mL MB 50 mg/L; 30,0 mg BCAC trong 0 - 420 phút. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng nhanh ở 60 phút đầu do có sẵn nhiều vị

trí lỗ xốp còn trống, sự chênh lệch nồng độ giữa dung dịch và bề mặt than. Quá trình đạt trạng thái cân bằng sau 180 phút do các vị trí hấp phụ bắt đầu bão hòa.



Hình 3: Ảnh hưởng pH, giá trị pH_{pzc} (a), thời gian hấp phụ (b), khối lượng than (c), nồng độ MB ban đầu (d)

Còn Hình 3c cho thấy ảnh hưởng khối lượng than ở điều kiện $pH=8$; 50,00 mL MB 80 mg/L; 30,0 – 100,0 mg BCAC trong 120 phút. Khi khối lượng than tăng, hiệu suất loại bỏ MB tăng do số lượng vị trí hấp phụ

tăng lên. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ giảm nhẹ tại 100,0 mg mặc dù hiệu quả loại bỏ vẫn tăng cho thấy khả năng hấp phụ có giới hạn nhất định. Có thể là do các vị trí hấp phụ nhanh chóng bị bão hòa, liên quan đến sự giảm tương đối số lượng phân tử MB trên một đơn vị chất hấp phụ như nghiên cứu [22]. Đường cong ảnh hưởng của khối lượng than và sự giảm về dung lượng hấp phụ phù hợp với nghiên cứu [22]. Hình 3d cho thấy ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu ở điều kiện $pH=8$; 50,00 mL MB 40 – 80 mg/L; 30,0 mg BCAC trong 180 phút. Khi nồng độ MB tăng, dung lượng hấp phụ của BCAC tăng dần do sự chênh lệch nồng độ giữa dung dịch và bề mặt hấp phụ, giúp các phân tử MB dễ dàng tiếp cận các vị trí hấp phụ. Hiệu suất loại bỏ MB giảm do số lượng phân tử MB vượt quá số lượng vị trí hấp phụ trên bề mặt BCAC.

Mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ

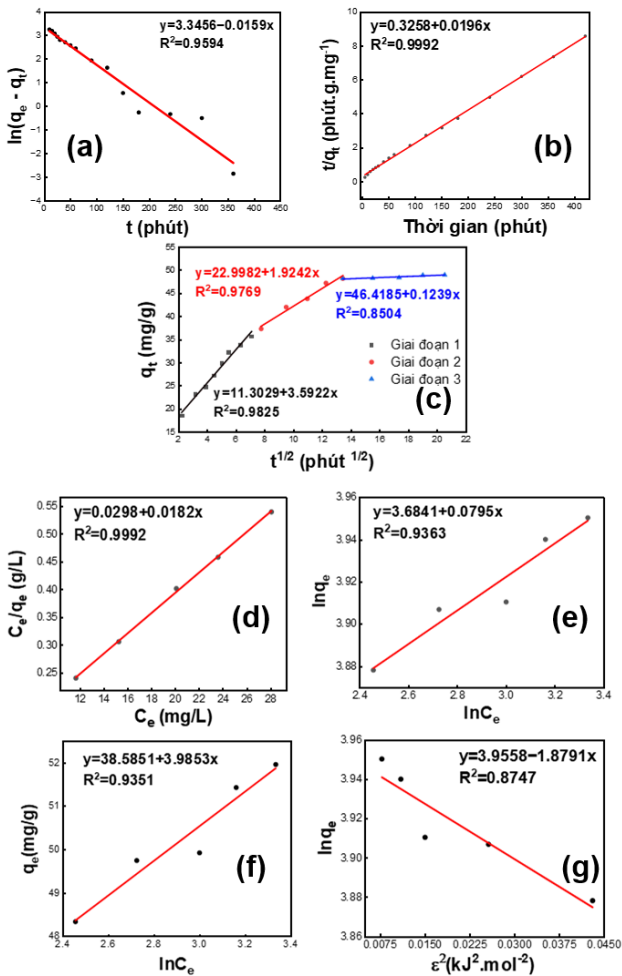
Động học hấp phụ được sử dụng để mô tả cơ chế tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Các đồ thị biểu diễn phương trình động học giả bậc 1 và bậc 2 dựa vào nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian. Quá trình hấp phụ MB được mô hình hóa bằng bốn phương trình đẳng nhiệt ở 303 K. Mức độ tuyến tính và thông số được thể hiện ở Hình 4 và Bảng 1.

Giá trị R^2 của mô hình động học giả bậc 2 cao hơn so với mô hình giả bậc 1. Do đó, mô hình động học giả bậc 2 phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ MB, tốc độ hấp phụ phân tử MB có thể được kiểm soát bởi quá trình hấp phụ hóa học, trong đó liên kết hóa trị được hình thành thông qua sự cho nhận electron giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, kết quả phù hợp với nghiên cứu [22] khi dùng than từ sinh khối tre ứng dụng hấp phụ MB.

Mô hình khuếch tán nội hạt Weber - Morris ở Hình 4c cho thấy đồ thị $f(t^{1/2}) = q_t$ là đường thẳng và đi qua gốc tọa độ thì bước giới hạn tốc độ là khuếch tán nội hạt. Quá trình hấp phụ có thể chia thành ba giai đoạn tuyến tính: khuếch tán ngoài, khuếch tán nội hạt, cân bằng. Hằng số K_p giảm dần chứng tỏ lực cản khuếch tán tăng dần, trong đó C là hằng số liên quan đến độ dày của lớp biên trên bề mặt, cho biết bề mặt than bị chiếm giữ bởi phân tử MB ngày càng tăng. Ngoài ra, không có đường nào đi qua gốc tọa độ, cho thấy quá trình khuếch tán nội hạt không phải là yếu tố duy nhất chi phối tốc độ hấp phụ [18].

Mô hình Freundlich xây dựng trên cơ sở hấp phụ xảy ra trên bề mặt không đồng nhất và có thể xảy ra hấp phụ đa lớp. Mô hình Temkin cho rằng nhiệt hấp phụ giảm tuyến tính theo mức độ bao phủ bề mặt, giá trị b_T khá nhỏ khoảng 0,63 kJ/mol nên mô hình mô tả

quá trình hấp phụ vật lý xảy ra các tương tác yếu giữa bề mặt than và phân tử MB. Mô hình Dubinin – Radushkevich (D–R) phân biệt cơ chế hấp phụ vật lý hay hóa học thông qua năng lượng hấp phụ, giá trị E là $0,516 < 8$ (kJ/mol) nên mô hình này mô tả cơ chế hấp phụ vật lý [18]. Ba mô hình Freundlich, Temkin và D–R cho hệ số tương quan khá thấp ($< 0,95$) nên không phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ MB của BCAC tại điều kiện nêu trên.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn các phương trình tuyến tính động học hấp phụ: giả bậc 1 (a), giả bậc 2 (b), khuếch tán nội hạt (c); đẳng nhiệt hấp phụ ở 303 K theo Langmuir (d), Freundlich (e), Temkin (f), D-R (g)

Mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir thích hợp nhất để mô tả quá trình hấp phụ MB trên BCAC do hệ số tương quan R^2 cao nhất trong bốn mô hình. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 54,95 mg/g. Hằng số $K_L=1,017$ L/mg thể hiện ái lực giữa bề mặt hấp phụ và phân tử MB. Từ kết quả trên, mô hình Langmuir có thể mô tả quá trình hấp phụ MB lên BCAC, cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu theo cơ chế đơn lớp, trên các vị trí hấp phụ có năng lượng tương đương.

Bảng 1: Thông số các mô hình động học và phương trình đẳng nhiệt hấp phụ ở 303 K

Động học	Thông số			
	k_1 (1/phút)	k_2 (g/mg.phút)	q_e (mg/g)	R^2
PFO	0,0159		28,38	0,9454
PSO		0,0012	51,02	0,9992
Khuếch tán nội hạt Weber–Morris				
Giai đoạn	K_p (mg/g.phút ^{1/2})	C	R^2	
1	3,5922	11,3029	0,9825	
2	1,9242	22,9982	0,9769	
3	0,1239	46,4185	0,8504	
Phương trình đẳng nhiệt		Thông số		
Langmuir	q_{max} (mg/g)	54,95		
	K_L (L/mg)	1,017		
	R^2	0,9992		
Freundlich	K_F (mg ^(1-1/n) .L ^{1/n} /g)	39,81		
	1/n	0,0795		
	R^2	0,9363		
Temkin	b_T (kJ.mol ⁻¹)	0,6321		
	K_T (L/mg)	16,02		
	R^2	0,9351		
D-R	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	1,8791		
	q_{max} (mg/g)	52,24		
	R^2	0,8747		

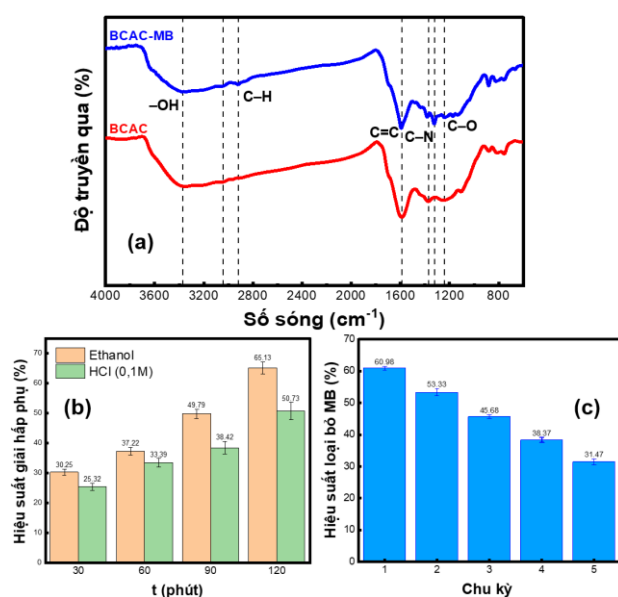
Cơ chế hấp phụ và giải hấp phụ MB

Hình 5a cho thấy phổ FT–IR sau hấp phụ MB xuất hiện các đỉnh đặc trưng tại 3370 cm⁻¹ (–OH hoặc N–H), 1589 cm⁻¹ (C=C thơm hoặc N–H uốn), và 1323–1372 cm⁻¹ (C–N và –CH₃). MB là hợp chất dị vòng thơm mang điện dương, chứa nhóm –N(CH₃)₂, dễ tương tác với các nhóm oxy hóa –OH, –COOH, –C=O trên BCAC.

Quá trình hấp phụ MB trên BCAC diễn ra nhờ sự kết hợp nhiều tương tác đồng thời, bao gồm liên kết hydro giữa nhóm –NH và các nhóm –OH/–COOH trên bề mặt, tương tác tĩnh điện, và tương tác π – π giữa vòng thơm của MB và cấu trúc graphitic, đồng thời có thể xuất hiện hấp phụ vật lý qua lực van der Waals và hiệu ứng mao quản. Mô hình động học PSO phù hợp với dữ liệu vì phản ánh quá trình chiếm dụng các vị trí hấp phụ đặc hiệu trên bề mặt, trong khi mô hình Langmuir mô tả tốt đẳng nhiệt hấp phụ do các vị trí năng lượng tương đối đồng nhất dẫn đến hình thành hấp phụ đơn lớp. Như vậy, dữ liệu động học và đẳng nhiệt phù hợp với cơ chế hấp phụ đa tương tác, bao gồm cả hóa học và vật lý [17,18].

Hiệu suất giải hấp phụ của BCAC được đánh giá với ethanol và HCl 0,10 M trong khoảng 30–120 phút

(50,00 ml dung môi cho 50,0 mg than). Hình 5c cho thấy ethanol cho hiệu suất giải hấp phụ cao hơn do khả năng phá vỡ các liên kết yếu như van der Waals và tương tác kỵ nước giữa MB và bề mặt than. Ngược lại, HCl hoạt động chủ yếu qua cơ chế proton hóa và trung hòa điện tích, nên kém hiệu quả hơn. Hình 5c mô tả khả năng tái sử dụng của BCAC sau các chu kỳ hấp phụ–giải hấp phụ bằng ethanol cho thấy hiệu suất loại bỏ MB giảm dần (nồng độ MB ban đầu 50 mg/L). Nguyên nhân có thể do vị trí hấp phụ bị biến tính hoặc lỗ xốp bị bít do MB chưa được giải hấp hoàn toàn. BCAC có thể tái sử dụng hiệu quả trong khoảng 2 chu kỳ đầu, sau đó hiệu suất giảm rõ rệt.



Hình 5: Phổ FT-IR của BCAC trước và sau khi hấp phụ MB (a), hiệu suất giải hấp phụ MB với dung môi ethanol và HCl 0,1 M (b), hiệu suất loại bỏ MB sau 5 chu kỳ với dung môi ethanol

Khi so sánh với một số vật liệu hấp phụ ở các nghiên cứu khác cho thấy tùy vào loại nguyên liệu và phương pháp hoạt hóa sẽ có hiệu quả hấp phụ khác nhau. Như than hoạt tính từ tre hoạt hóa bằng H_3PO_4 đạt dung lượng hấp phụ cực đại lên tới 558 mg/g với diện tích bề mặt 1075 m^2/g [28]. Trong khi đó, các mẫu tre hoạt hóa bằng KOH cho giá trị thấp hơn, dao động từ 67–83 mg/g, với diện tích bề mặt trong khoảng 366–562 m^2/g [22, 29]. Trong khi đó, đối với vật liệu từ dứa tre chưa hoạt hóa, dung lượng hấp phụ chỉ đạt 4 mg/g và diện tích bề mặt 273 m^2/g [30]. Tuy nhiên, sau khi hoạt hóa bằng KOH trong nghiên cứu này, dung lượng hấp phụ cực đại đã tăng đáng kể lên 55 mg/g với diện tích bề mặt đạt 398 m^2/g , chứng tỏ quá trình hoạt hóa này đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ của vật liệu.

Kết luận

Quá trình hoạt hóa bằng KOH kết hợp carbon hóa đã làm biến đổi đáng kể cấu trúc của vật liệu, phá vỡ trật tự tinh thể và chuyển than sang dạng carbon vô định hình, đồng thời tạo ra nhiều lỗ xốp kích thước micro, cho thấy mạng vi mao quản được phát triển hiệu quả. Mẫu BCAC hoạt hóa ở 800 °C trong 120 phút đạt chỉ số iod 603,53 mg/g và diện tích bề mặt 397,59 m^2/g .

Hấp phụ MB trên BCAC tuân theo động học giả bậc 2 và mô hình đẳng nhiệt Langmuir, chứng tỏ cơ chế hấp phụ đơn lớp với sự kết hợp giữa tương tác hóa học và vật lý. Dung lượng hấp phụ cực đại theo Langmuir đạt 54,95 mg/g. Quá trình giải hấp phụ bằng ethanol cho hiệu quả cao hơn so với HCl 0,10 M; sau 5 chu kỳ, hiệu quả loại bỏ MB còn 31,47%. Kết quả này khẳng định tiềm năng tận dụng nguồn phế thải dứa tre dồi dào để sản xuất than hoạt tính ứng dụng trong xử lý nước thải nhuộm từ nhiều ngành công nghiệp.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Sun, T. Wang, C. Han, X. Lv, L. Bai, X. Sun, P. Zhang, *Bioresour. Technol.*, 344 (2022) 126186. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126186>
2. C.K. Mangat, S. Kaur, *Desalin. Water Treat.*, 52(19-21) (2014) 3555–3563. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803656>
3. G. Fadillah, T.A. Saleh, S. Wahyuningsih, E.N.K. Putri, S. Febrianastuti, *Chem. Eng. J.*, 378 (2019) 122140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122140>
4. J. Li, Q. Huang, Z. Peng, *J. Environ. Chem. Eng.*, 12(1) (2024) 111807. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111807>
5. I. Akgul, B. Isik, V. Ugraskan, *Int. J. Biol. Macromol.*, 280 (2024) 135800. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2024.135800>
6. V.K. Gupta, D. Pathania, P. Singh, A. Kumar, B.S. Rathore, *Carbohydr. Polym.*, 101 (2014) 684–691. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.092>
7. S.K. Ghadei, M. Ficek, S.K. Sathy, J. Ryl, M. Gupta, R. Sakthivel, R. Bogdanowicz, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16(39) (2024) 52220–52232. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08707>
8. S. Alikarami, A. Soltanizade, F. Rashchi, *J. Phys. Chem. Solids*, 171 (2022) 110993. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110993>
9. C. Liu, H. Mao, J. Zheng, S. Zhang, *J. Memb. Sci.*, 530 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.005>
10. Y. Zhao, H. Cui, J. Xu, J. Shi, R. Yan, N. Yan, H. Guo, *Chem. Eng. J.*, 505 (2025) 159241. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159241>
11. A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, *Energy Ecol. Environ.*, 5(6) (2020) 456–469. <https://doi.org/10.1007/s40974-020-00177-z>

12. R.K. Mishra, B. Singh, B. Acharya, *Carbon Resour. Convers.*, 7(4) (2024) 100228. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2024.100228>
13. The New York Times, Disposable Chopsticks Strip Asian Forests, 2025. <https://byvn.net/8LuP>
14. N.H. Dai, T.T. Vo, L.P.M. Le, M. Van Tran, T.A.D. Nguyen, *Biomass Convers. Biorefin.*, 12(8) (2022) 3435-3446. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01128-8>
15. A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D.L.A.P. Crocker, *Lab. Anal. Proced.*, 1617(1) (2008) 1-16.
16. J. Wang, X. Guo, *J. Hazard. Mater.*, 390 (2020) 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
17. M. Benjelloun, Y. Miyah, G.A. Evrendilek, F. Zerrouq, S. Lairini, *Arab. J. Chem.*, 14(4) (2021) 103031. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>
18. Y. Wang, C. Srinivasakannan, H. Wang, G. Xue, L. Wang, X. Wang, X. Duan, *Diamond Relat. Mater.*, 125 (2022) 109034. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109034>
19. X. Qi, J. Chu, L. Jia, A. Kumar, *Materials*, 12(16) (2019) 2570. <https://doi.org/10.3390/ma12162570>
20. C.S. Yang, Y.S. Jang, H.K. Jeong, *Curr. Appl. Phys.*, 14(12) (2014) 1616-1620. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.09.021>
21. S.M.A. Mahanim, I.W. Asma, J. Rafidah, E. Puad, H. Shahrudin, *J. Trop. For. Sci.*, 23 (2011) 417-424.
22. Q. Ge, L. Li, M. Liu, G.M. Xiao, Z.Q. Xiao, J.W. Mao, X.K. Gai, *Bioresour. Bioprocess.*, 10(1) (2023) 51. <https://doi.org/10.1186/s40643-023-00671-2>
23. M. Gale, T. Nguyen, M. Moreno, K.L. Gilliard-AbdulAziz, *ACS Omega*, 6(15) (2021) 10224-10233. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00530>
24. M. Jayachandran, S.K. Babu, T. Maiyalagan, N. Rajadurai, T. Vijayakumar, *Mater. Lett.*, 301 (2021) 130335. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130335>
25. R. Javier-Astete, J. Jiménez-Davalos, G. Zolla, *PLoS One*, 16(10) (2021) e0256559. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0256559>
26. J.H. Kim, S.Y. Hwang, J.E. Park, G.B. Lee, H. Kim, S. Kim, B.U. Hong, *Carbon Lett.*, 29(3) (2019) 281-287. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00024-0>
27. K. Jedynek, B. Charmas, *Adsorption*, 30(2) (2024) 167-183. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00399-7>
28. A.H. Supee, M.A.A. Zaini, *Biomass Convers. Biorefin.*, 14(7) (2024) 8563-8577. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03465-2>
29. I.U. Bakara, M.D. Nurhafizah, N. Abdullah, O.O. Akinnawo, A. Ul-Hamid, *Inorg. Chem. Commun.*, 166 (2024) 112609. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112609>
30. H.T.T. Hoa, N.T. Hiệp, T.T. Sương, T.P. Vũ, *CTU J. Sci.*, 60(3) (2024) 62-72. <https://doi.org/10.22144/ctujos.2024.310>