



Nghiên cứu đặc tính, cơ chế hấp phụ phẩm nhuộm tím tinh thể của than sinh học chế tạo từ hạt bưởi

Adsorption Characteristics and Mechanisms of Crystal Violet onto Biochar Derived from Pomelo Seeds

Nguyễn Thị Ngân¹, Nguyễn Thị Tố Loan², Vũ Thị Hậu², Vũ Văn Nhượng², Nguyễn Thị Thanh Hương², Phạm Hồng Chuyên², Đỗ Linh Đan³, Ngô Thị Mai Việt^{2,*}

¹ Trung tâm GDNN_GDTX Hiệp Hoà, Xã Hiệp Hoà, Tỉnh Bắc Ninh

² Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên, số 20 Đường Lương Ngọc Quyến, Phường Phan Đình Phùng, Tỉnh Thái Nguyên

³ Khoa Sinh học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên, số 20 Đường Lương Ngọc Quyến, Phường Phan Đình Phùng, Tỉnh Thái Nguyên

* Email: vietntm@tnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 24/06/2026

Accepted: 01/08/2026

Published: 30/09/2026

Keywords:

Adsorption Characteristics;
Adsorption Mechanisms;
Crystal Violet; Biochar;
Pomelo Seeds.

ABSTRACT

Pomelo seed-derived biochar was synthesized via the high-temperature pyrolysis of pomelo seed powder. The physicochemical properties of the fabricated biochar were systematically characterized utilizing scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area analysis, and zeta potential measurements. Optimization experiments for crystal violet (CV) adsorption onto the biochar yielded the following ideal parameters: pH 9.0, a contact time of 15 min, an adsorbent dosage of 0.05 g per 25 mL of 50 mg/L CV solution, and an ionic strength of 1 mM NaCl. Equilibrium data were well-fitted to the Langmuir isotherm model, exhibiting a maximum adsorption capacity of 105.26 mg/g under 1 mM NaCl conditions. Thermodynamic and kinetic evaluations revealed that the CV adsorption process was spontaneous, endothermic, and governed by a pseudo-second-order kinetic model. Standard isotherm parameters coupled with FTIR and zeta potential analyses suggest that the underlying mechanism of CV removal onto the pomelo seed biochar is primarily driven by a combination of electrostatic and non-electrostatic interactions.

Giới thiệu chung

Nước thải chứa phẩm nhuộm là một trong những nguyên nhân chính dẫn đến ô nhiễm nguồn nước. Tím tinh thể là một phẩm nhuộm cation độc hại được sử dụng rộng rãi trong ngành dệt may, in ấn và mỹ phẩm, gây ra những rủi ro đáng kể đối với môi trường

sinh thái và sức khỏe con người [1]. Tím tinh thể có thể gây kích ứng mắt, buồn nôn, ung thư, suy thận, đột biến gen và các dị tật sinh sản nên cần thiết phải loại bỏ phẩm nhuộm này ra khỏi các nguồn nước [2].

Việc xử lý các phẩm nhuộm nói chung, tím tinh thể nói riêng trong nước thải là một thách thức lớn do các chất ô nhiễm này có cấu trúc hóa học phức tạp, khiến

quá trình phân hủy chúng trở nên khó khăn [3]. Các phương pháp phổ biến để xử lý nước thải chứa phẩm nhuộm bao gồm trao đổi ion, chiết dung môi, ozon hóa kết hợp chiếu xạ và hấp phụ. Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn tồn tại một số hạn chế như hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm chưa cao và chi phí đầu tư cũng như vận hành lớn [4].

Hiện nay, việc ứng dụng công nghệ hấp phụ được xem là một hướng đi đầy triển vọng trong lĩnh vực xử lý nước. Công nghệ này đã được công nhận là một trong những công nghệ xử lý nước thải hiệu quả nhất nhờ quy trình đơn giản, hiệu suất cao và chi phí thấp. Các nguồn vật liệu ứng dụng trong công nghệ hấp phụ rất phong phú, từ các khoáng vật tự nhiên như laterite [5,6], vật liệu silica truyền thống [7], cho đến các chất hấp phụ thế hệ mới được chế tạo từ phụ phẩm nông nghiệp [8-10].

Mặc dù các phụ phẩm từ họ cam quýt đã được nghiên cứu rộng rãi để chế tạo than sinh học xử lý phẩm nhuộm, hầu hết các công trình công bố hiện nay chủ yếu tập trung vào phần vỏ quả như vỏ cam hoặc vỏ bưởi do cấu trúc giàu cellulose và pectin xốp [11-13]. Ngược lại, phần hạt bưởi – một phế phẩm bị bỏ sót hoàn toàn trong chuỗi chế biến – lại sở hữu đặc tính sinh học hoàn toàn khác biệt. Hạt bưởi chứa hàm lượng thô cao của cấu trúc lipid và các chuỗi protein giàu gốc amin. Quá trình nhiệt phân hạt bưởi không chỉ tạo ra mạng lưới carbon xốp mà còn tạo cơ hội tự gắn kết các nguyên tố tự nhiên như Nitơ (N) và Kali (K) lên bề mặt vật liệu, từ đó tái cấu trúc mật độ điện tích bề mặt. Cho đến nay, việc khảo sát chi tiết đặc tính lý hóa và cơ chế tương tác của than sinh học từ hạt bưởi đối với phẩm nhuộm cation tím tinh thể vẫn chưa được báo cáo đầy đủ trong các tài liệu khoa học. Đây chính là vấn đề nghiên cứu mà công trình này hướng tới giải quyết nhằm đóng góp một giải pháp xanh, hiệu quả cao và chi phí thấp cho ngành xử lý nước thải dệt nhuộm.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Tím tinh thể được cung cấp bởi nhà máy hóa chất Guangdong Guanghua (Trung Quốc). HCl 37 %, NaOH ≥ 97 % and NaCl $\geq 99,5$ % được đặt mua từ hãng Merck (Đức).

Chế tạo than sinh học hạt bưởi: Quá trình chế tạo than hạt bưởi được tiến hành như sau: Sau khi được thu thập, hạt bưởi được rửa nhiều lần bằng nước máy để loại bỏ bụi bẩn, tạp chất và cuối cùng được rửa bằng nước cất. Sấy đến khô hạt bưởi đã được rửa sạch ở 100 °C. Để nguội đến nhiệt độ phòng và nghiền nhỏ thu được hạt bưởi dạng nghiền. Tiếp theo, cân 24,0 gam

mẫu hạt bưởi đã được nghiền nhỏ cho vào chén nung có nắp đậy kín rồi tiến hành nung trong điều kiện yếm khí ở các nhiệt độ lần lượt là 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C và 900 °C trong thời gian 90 phút với tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút. Thiết bị được sử dụng là lò nung WiseTherm được sản xuất tại Hàn Quốc với nhiệt độ nung tối đa 1100 °C. Để nguội mẫu đến nhiệt độ phòng, sau đó nghiền mịn, thu được than sinh học hạt bưởi. Đựng than bằng túi polyethylene và bảo quản trong bình hút ẩm.

Phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp phân tích hiện đại được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng hóa lý của than. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) được dùng để phân tích hình thái và kích thước hạt của vật liệu. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố và tỷ lệ phần trăm của các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu than. Các nhóm chức trên bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại (FTIR). Các đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ được dùng để xác định diện tích bề mặt riêng BET, thể tích mao quản và đường kính mao quản của hạt vật liệu. Phương pháp đo điện thế zeta được sử dụng để xác định thế zeta của vật liệu ở điều kiện pH 9,0 trong nền NaCl. Quang phổ UV-Vis được sử dụng để xác định nồng độ của tím tinh thể trước và sau khi hấp phụ trên vật liệu.

Tiến hành xác định điểm đẳng điện của vật liệu như sau: Chuẩn bị các dung dịch NaCl 0,1 M có pH ban đầu đã được điều chỉnh tăng dần từ 2,0 đến 11,0 bằng các dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M. Lấy 10 bình nón có dung tích 100 mL cho vào mỗi bình 0,05 g vật liệu. Sau đó cho lần lượt vào các bình nón 100 mL dung dịch có pH tăng dần đã chuẩn bị ở trên. Để yên các dung dịch trong vòng 48 h, tiến hành lọc dung dịch và xác định lại pH của các dung dịch lọc. Sự chênh lệch giữa pH ban đầu và pH cân bằng là ΔpH , vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH ban đầu, điểm giao nhau của đường cong với tọa độ mà tại đó giá trị $\Delta\text{pH} = 0$ cho ta điểm đẳng điện cần xác định.

Xây dựng đường chuẩn và phương pháp xác định nồng độ tím tinh thể trong dung dịch, hiệu suất hấp phụ, dung lượng hấp phụ tím tinh thể của than sinh học hạt bưởi.

Pha một dãy các dung dịch tím tinh thể có nồng độ 1,0; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0 mg/L từ dung dịch gốc tím tinh thể 100 ppm. Tiến hành quét dải UV-Vis trong khoảng 400 – 800 nm và lấy giá trị độ hấp thụ quang (Abs) của tím tinh thể tại 589 - 590 nm ứng với các nồng độ tím tinh thể khảo sát. Từ dữ liệu thu được, xây dựng được

đường chuẩn xác định nồng độ tím tinh thể trong dung dịch là: $y = 0,1474.x + 0,041$ ($R^2 = 0,9972$) với y là độ hấp thụ quang, x là nồng độ tím tinh thể trong dung dịch.

Nồng độ ban đầu của tím tinh thể được cố định ở mức 50 mg/L cho các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH, khối lượng vật liệu, thời gian, nhiệt độ và lực ion. Nồng độ này được lựa chọn vì nó đại diện cho dải ô nhiễm phổ biến của phẩm nhuộm trong nước thải dệt nhuộm thực tế, đồng thời đảm bảo độ nhạy để quan sát sự biến thiên của các thông số vận hành mà không làm quá tải các trung tâm hoạt tính của vật liệu ngay từ giai đoạn đầu. Khả năng chịu tải cao và dung lượng hấp phụ cực đại thực sự của vật liệu sẽ được kiểm chứng trong các thí nghiệm đẳng nhiệt với dải nồng độ mở rộng.

Tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ tím tinh thể của các mẫu than được nung ở các nhiệt độ khác nhau như sau: 25 mL dung dịch tím tinh thể 50 mg/L chứa trong các bình tam giác 100 mL. Thêm vào 0,05 gam mỗi loại than được nung ở các nhiệt độ khác nhau vào các bình tam giác, tiến hành lắc 120 phút với tốc độ lắc 300 vòng/phút ở nhiệt độ phòng (30 ± 2 °C).

Dung lượng hấp phụ tím tinh thể được xác định theo phương trình (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_{cb})}{m} \cdot V \quad (1)$$

Với C_0 và C_{cb} lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) của tím tinh thể; q là dung lượng hấp phụ (mg/g); m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

Hiệu suất hấp phụ tím tinh thể được xác định theo phương trình (2):

$$H = \frac{(C_0 - C_{cb})}{C_0} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Với C_0 và C_{cb} lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng (mg/L) của tím tinh thể; H là hiệu suất hấp phụ (%).

Sự ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ tím tinh thể của vật liệu được tiến hành như sau:

Ảnh hưởng của pH (thí nghiệm 1): Hút 25 mL tím tinh thể với nồng độ ban đầu 50 mg/L đã được điều chỉnh pH đến các giá trị từ 3,0 đến 10,0 bằng dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M vào mỗi bình tam giác 100 mL. Lần lượt thêm vào mỗi bình tam giác 0,05 gam vật liệu, tiến hành lắc hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 120 phút với tốc độ lắc 300 vòng/phút.

Sự ảnh hưởng của khối lượng được tiến hành tương tự thí nghiệm 1 trong đó pH của dung dịch tím tinh thể được điều chỉnh về pH tối ưu; khối lượng của vật liệu thay đổi từ 0,01 g to 0,10 g.

Thời gian tiếp xúc trong các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH và khối lượng vật liệu được cố định là 120 phút. Khoảng thời gian này được lựa chọn để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng tuyệt đối dưới điều kiện thay đổi của môi trường thực nghiệm.

Sự ảnh hưởng của thời gian được tiến hành tương tự thí nghiệm 1 với khối lượng vật liệu và pH của dung dịch tím tinh thể được điều chỉnh về giá trị tối ưu. Thời gian tiếp xúc pha được nghiên cứu là: 5, 10, 15, 30, 60, 90, 105, 120 phút với dung dịch tím tinh thể có nồng độ ban đầu lần lượt là 50 mg/L, 100 mg/L và 200 mg/L.

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ được tiến hành tương tự thí nghiệm 1 với các thông số tối ưu về khối lượng vật liệu, thời gian tiếp xúc pha và pH của dung dịch tím tinh thể. Nhiệt độ nghiên cứu được thay đổi từ 30 °C đến 50 °C.

Sự ảnh hưởng của lực ion được nghiên cứu thông qua sự có mặt của dung dịch NaCl và được tiến hành tương tự thí nghiệm 1 với các thông số tối ưu về khối lượng vật liệu, thời gian tiếp xúc pha và pH của dung dịch tím tinh thể. Nồng độ của tím tinh thể là 50 mg/L trong nền dung dịch NaCl có nồng độ thay đổi từ 0 mM đến 500 mM.

Sự ảnh hưởng của nồng độ tím tinh thể ban đầu:

Trong dung dịch NaCl 0 mM (thí nghiệm 2): Sự ảnh hưởng của nồng độ tím tinh thể ban đầu trong dung dịch NaCl 0 mM được tiến hành tương tự thí nghiệm 1 với các thông số tối ưu về khối lượng vật liệu, thời gian tiếp xúc pha và pH của dung dịch tím tinh thể. Nồng độ đầu của tím tinh thể được nghiên cứu là 50, 100, 200, 400, 500, 800 và 1000 mg/L.

Trong dung dịch NaCl 1 mM: Sự ảnh hưởng của nồng độ tím tinh thể ban đầu trong dung dịch NaCl 1 mM được tiến hành tương tự thí nghiệm 2.

Trong dung dịch NaCl 100 mM: Sự ảnh hưởng của nồng độ tím tinh thể ban đầu trong dung dịch NaCl 100 mM được tiến hành tương tự thí nghiệm 2.

Mỗi thí nghiệm được tiến hành ít nhất ba lần để đánh giá độ lặp lại thông qua độ lệch chuẩn (nhỏ hơn 6).

Kết quả và thảo luận

Hiệu suất hấp phụ tím tinh thể của than sinh học hạt bưởi tăng mạnh theo nhiệt độ nung: 39,22 % (500°C); 85,29 % (600°C); 89,22 % (700°C); 96,86 % (800°C) và 98,24 % (900°C). Nguyên nhân là do khi nung yếm khí ở nhiệt độ cao đã thúc đẩy quá trình phân hủy nhiệt các hợp chất hữu cơ có trong hạt bưởi. Quá trình này giúp đẩy các chất khí dễ bay hơi ra ngoài và giữ lại hàm lượng carbon cố định tối đa đồng thời hình thành cấu trúc lỗ xốp và các nhóm chức hoạt động. Vì hiệu suất hấp phụ

chất màu của than được nung ở 900 °C tăng không đáng kể so với 800 °C, mẫu than nung ở 800°C được chọn để khảo sát các đặc trưng hóa lý (Hình 1).

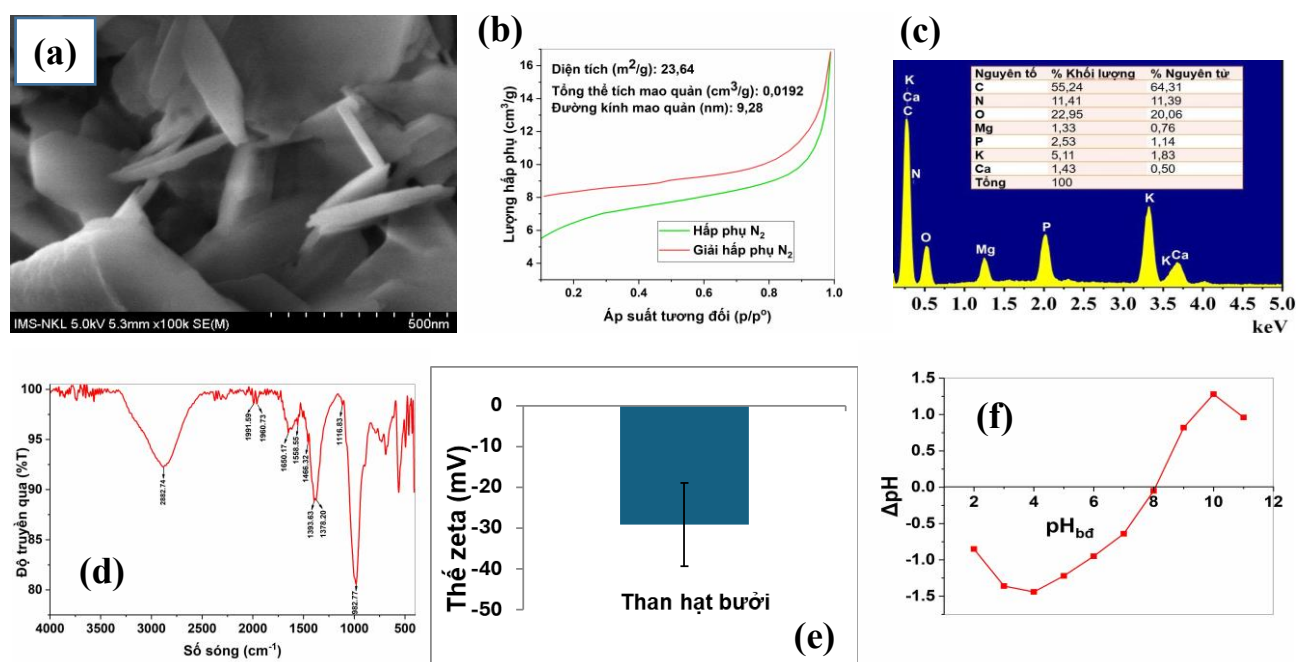
Hình ảnh SEM (Hình 1a) cho thấy than hạt bưởi có cấu trúc dạng tấm mỏng đan xen ngẫu nhiên, tuy không tạo ra mật độ lỗ xốp siêu nhỏ dày đặc, nhưng lại hình thành nên một mạng lưới mao quản hở rất thông thoáng với các lỗ xốp trung bình. Hệ thống mao quản hở này giúp giảm thiểu lực cản không gian, cho phép các phân tử chất màu dễ dàng khuếch tán và tiếp cận các trung tâm hấp phụ trên bề mặt các phiến carbon. Cấu trúc phiến mỏng này xếp chồng ngẫu nhiên làm giới hạn diện tích bề mặt riêng BET (23,64 m²/g) và tổng thể tích mao quản (0,0192 cm³/g) của vật liệu (Hình 1b). Tuy nhiên, với kích thước mao quản trung bình (9,28 nm) và hệ thống mao quản dạng khe hở, cho phép các phân tử tím tinh thể (kích thước khoảng 1,4 nm) [14] dễ dàng tiếp cận nhanh chóng và bao phủ toàn bộ các trung tâm hoạt động của vật liệu.

Phổ EDX (Hình 1c) xác định thành phần chính của than gồm C (55 %), O (22 %), N (11 %) và một số nguyên tố vi lượng (Mg, Ca, P, K). Phổ FTIR (Hình 1d) xác định các nhóm chức trên bề mặt than hạt bưởi. Sự vắng mặt của dải phổ 3600–3200 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm -OH của H₂O kết tinh minh chứng cho mức độ carbon hóa cao và bản chất kỵ nước của vật liệu. Vân phổ tại 2882,74 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của C-H mạch thẳng từ sinh khối còn sót lại. Trong vùng 1650–1370 cm⁻¹, các vân phổ tại 1650,17; 1558,55; 1466,32 và 1393,63 cm⁻¹ lần lượt tương ứng với các nhóm C=O/C=C vòng thơm, COO⁻ bất đối xứng, và C-

O/COO⁻ đối xứng. Vân phổ mạnh tại 982,77 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết C-O-C trong carbohydrate [15,16]. Sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxy mang điện tích âm này tạo ra các tâm hoạt động thu hút tĩnh điện mạnh với cation tím tinh thể. Ngoài ra, thế zeta -29,1 mV (Hình 1e) khẳng định bề mặt vật liệu mang điện tích âm khá ổn định.

Kết quả phân tích tại Hình 1f cho thấy điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của vật liệu đạt giá trị 8,10. Xu hướng kiềm hóa bề mặt này được giải thích chủ yếu do quá trình nhiệt phân sinh khối hạt bưởi ở nhiệt độ cao, thúc đẩy sự chuyển hóa của các khoáng chất tự nhiên như K, Ca và Mg thành các oxide kim loại tương ứng K₂O, CaO, MgO. Khi tiếp xúc với môi trường nước, các hợp chất này thủy phân mạnh và tạo ra điện tích dương trên bề mặt vật liệu, từ đó dịch chuyển điểm đẳng điện về vùng base. Bên cạnh đó, sự chuyển hóa của hàm lượng N sẵn có trong nguyên liệu thành các nhóm chức amine mang tính base cũng đóng vai trò hỗ trợ gia tăng giá trị pH_{pzc}. Giá trị pH_{pzc} của vật liệu nằm trong khoảng từ 8,0 đến 10,0, thể hiện sự tương đồng với các công bố của nhóm tác giả [17].

Kết quả phân tích đặc trưng hóa lý của vật liệu cho thấy, mặc dù than sinh học hạt bưởi có diện tích bề mặt riêng không cao, vật liệu vẫn thể hiện tiềm năng hấp phụ đối với phẩm nhuộm cation như tím tinh thể nhờ cấu trúc mao quản trung bình, hàm lượng carbon tương đối lớn với sự hiện diện của các nhóm chức carbonyl và carboxyl, cùng bề mặt mang điện tích âm và điểm đẳng điện trong vùng base.

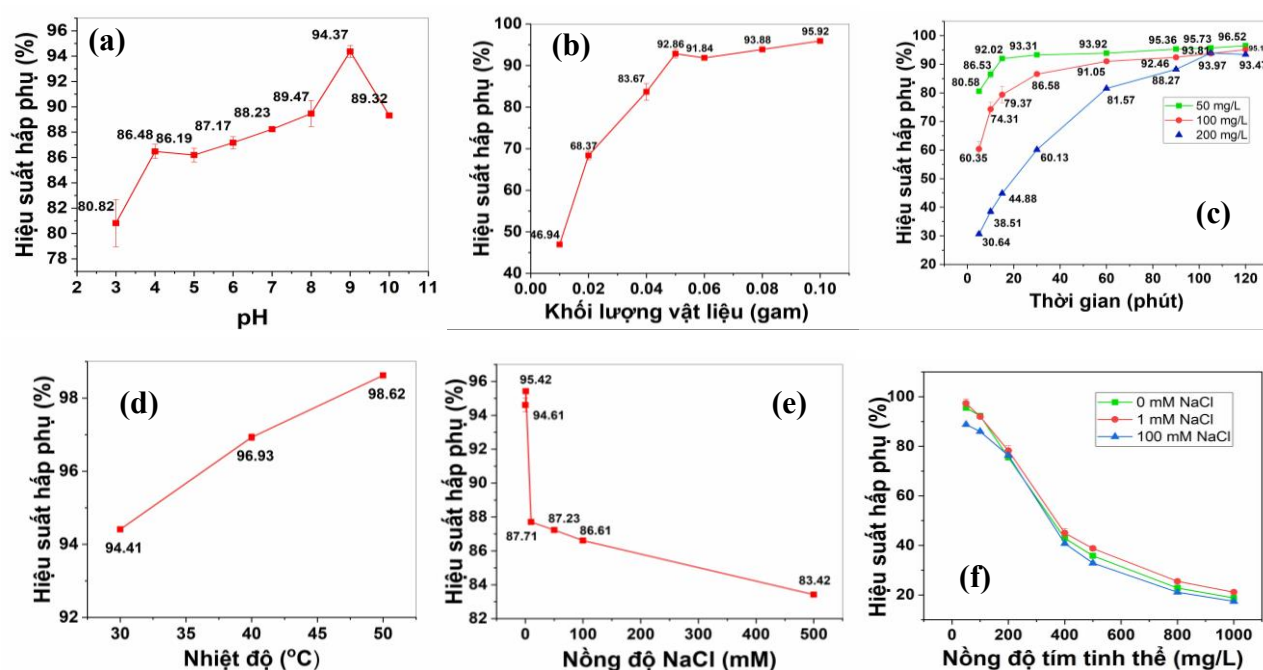


Hình 1: Đặc trưng hóa lý của vật liệu: Ảnh SEM (a); đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ (b); phổ EDX (c); phổ hồng ngoại (d); thế zeta (pH 9,0) (e) và điểm đẳng điện của vật liệu (f)

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của các yếu tố pH, khối lượng vật liệu, thời gian, lực ion, nhiệt độ và nồng độ ban đầu của CV được trình bày trong Hình 2.

Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ tím tinh thể được thể hiện trong Hình 2a. Do phẩm màu tồn tại dạng cation, nên hiệu suất hấp phụ giảm trong môi trường acid bởi sự cạnh tranh vị trí hấp phụ với ion H^+ . Vì điểm đẳng điện của vật liệu là 8,10 nên ở pH 9,0 bề mặt vật liệu tích điện âm, tạo điều kiện thuận lợi cho

tương tác tĩnh điện với cation chất màu. Tuy nhiên, tại pH 10, hiệu suất giảm do nồng độ ion OH^- tự do lớn, tạo màng chắn tĩnh điện xung quanh các cation phẩm nhuộm, ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp của cation này với bề mặt vật liệu. Như vậy, pH tối ưu để hấp phụ tím tinh thể trên than sinh học hạt bưởi là 9,0. Kết quả này tương thích với các nghiên cứu hấp phụ tím tinh thể trên bột lá *Aerva javanica* [16] và zeolite X [18].



Hình 2: Sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH (a); khối lượng vật liệu (b); thời gian (c); nhiệt độ (d); lực ion (e); nồng độ tím tinh thể ban đầu (f) đến hiệu suất hấp phụ CV của vật liệu

Hình 2c cho thấy nồng độ ban đầu của tím tinh thể tỷ lệ thuận với thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Cụ thể, thời gian cân bằng kéo dài từ 15 phút ở nồng độ 50 mg/L lên 60 phút và 105 phút ở các nồng độ 100 và 200 mg/L. Nồng độ tím tinh thể được nghiên cứu thường nhỏ hơn 50 mg/L nên thời gian đạt cân bằng hấp phụ phẩm màu này trên than hạt bưởi vượt trội so với nhiều vật liệu khác như zeolite X (120 phút) [18], bột lá *Aerva javanica* (30 phút) [16], than gỗ chanh (80 phút) hay than từ tính/ Fe_3O_4 (60 phút) [19]. Khả năng đạt cân bằng nhanh là lợi thế kỹ thuật lớn, khẳng định tiềm năng ứng dụng thực tế của vật liệu trong xử lý nước thải dệt nhuộm.

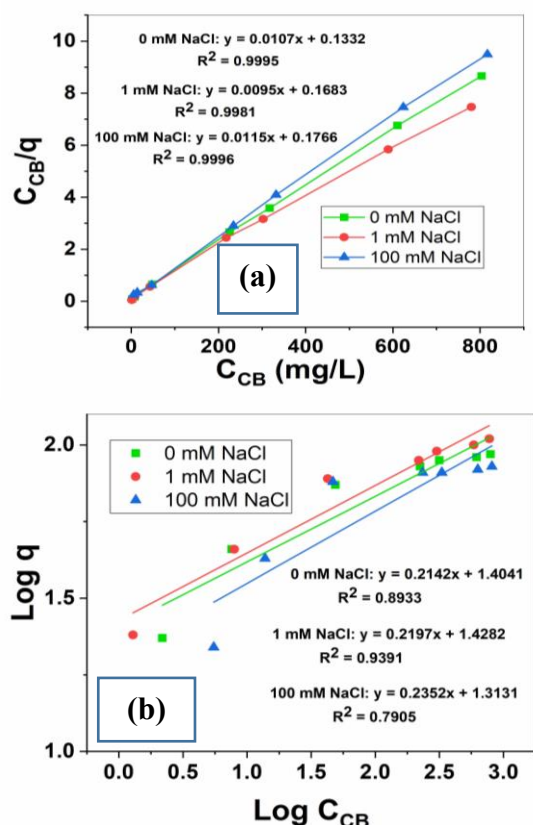
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình xử lý chất màu (Hình 2d) cho thấy hiệu suất hấp phụ tím tinh thể tỷ lệ thuận với nhiệt độ môi trường. Khi nhiệt độ tăng từ 30°C lên 50°C, khả năng loại bỏ chất màu tăng lên rõ rệt. Xu hướng này khẳng định quá trình hấp phụ diễn ra theo cơ chế thu nhiệt.

Lực ion có ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ chất màu của vật liệu (Hình 2e). Khi lực ion có cường độ nhỏ

(ứng với nồng độ muối NaCl 1 mM), hiệu suất hấp phụ tím tinh thể tăng nhẹ (95,4 %) so với khi không có lực ion (94,6 %). Hiện tượng này có thể được giải thích là do sự gia tăng nồng độ ion dẫn đến hiệu ứng nén lớp điện ly kép bao quanh bề mặt chất hấp phụ, làm giảm lực đẩy tĩnh điện giữa các cation phẩm nhuộm gần nhau, từ đó tạo điều kiện cho sự phân bố mật độ phẩm nhuộm cao hơn trên bề mặt vật liệu. Khi tăng dần nồng độ NaCl từ 10 mM đến 500 mM, hiệu suất loại bỏ phẩm nhuộm giảm dần từ 87,7 % xuống 83,4 %. Kết quả này được giải thích là do sự cạnh tranh ion (các cation Na^+ có kích thước nhỏ và độ linh động cao cạnh tranh trực tiếp với cation phẩm màu để chiếm các trung tâm hấp phụ) và do hiệu ứng chắn tĩnh điện. Cụ thể là, nồng độ ion tăng làm nén lớp điện tích kép, giảm lực hút tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu và cation chất màu. Kết quả này chứng minh rằng tương tác tĩnh điện là một trong những cơ chế hấp phụ tím tinh thể trên than sinh học hạt bưởi, tương tự quá trình hấp phụ phẩm nhuộm này trên đá ong biến tính bằng sodium dodecyl sulfate [20].

Đồ thị Hình 2f minh họa rõ nét tác động của lực ion lên hiệu suất hấp phụ phẩm màu thông qua biến thiên nồng độ phẩm màu ban đầu trong các nền muối NaCl khác nhau. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ tỷ lệ nghịch với nồng độ chất màu; trong đó, giá trị này đạt tối đa tại nền muối NaCl 1 mM và giảm xuống mức thấp nhất khi nồng độ NaCl tăng lên 100 mM.

Xử lý dữ liệu nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ tím tinh thể theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, chúng tôi thu được các kết quả trong Hình 3.



Hình 3: Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ: Langmuir (a); Freundlich (b)

Dữ liệu thực nghiệm tương thích tốt với mô hình Langmuir hơn mô hình Freundlich (Hình 3), thể hiện qua hệ số tương quan vượt trội. Điều này chứng minh quá trình hấp phụ tím tinh thể xảy ra theo cơ chế đơn lớp trên các tâm hoạt động đồng nhất về năng lượng. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt giá trị cao nhất tại nền NaCl 1 mM (105,26 mg/g) tiếp theo là 0 mM (93,46 mg/g) và thấp nhất tại 100 mM (86,96 mg/g); hoàn toàn đồng nhất với quy luật biến thiên của hằng số Freundlich K_F (25,35 (NaCl 0 mM); 26,80 (NaCl 1 mM) và 20,56 (NaCl 100 mM) và ảnh hưởng của lực ion đã phân tích. Ngoài ra, chỉ số $1/n < 0,5$ trong mô hình Freundlich khẳng định quá trình hấp phụ phẩm màu trên vật liệu diễn ra rất thuận lợi về mặt nhiệt động lực học.

Điều kiện thực nghiệm và dung lượng hấp phụ tím tinh thể trên một số vật liệu và trên than sinh học hạt bưởi được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1: Dung lượng hấp phụ CV trên một số vật liệu

Vật liệu	Điều kiện thực nghiệm	Dung lượng (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Than sinh học vỏ bưởi hoạt hóa KOH	Nhiệt độ nung: 900°C Diện tích BET: 2406,17 m ² /g	805,69	11
Bột lá cây Aerva javanica hoạt hóa NaOH	Nhiệt độ sấy: 100°C Diện tích BET: 10,66 m ² /g	315,20	16
Than hoạt tính từ gỗ chanh	Nhiệt độ nung: 700°C Diện tích BET: 25,99 m ² /g	23,60	19
Than hoạt tính từ tính/Fe ₃ O ₄	Nhiệt độ sấy: 105°C Diện tích BET: 38,69 m ² /g	35,30	
Than sinh học từ vỏ hạt cò	Nhiệt độ nung: 350°C Diện tích BET: không có thông tin	24,45	21
Than sinh học cây tre	Nhiệt độ nung: 800°C Diện tích BET: 332,90 m ² /g	103,09 (0 mM NaCl) 111,11 (5 mM NaCl)	22
Than sinh học hạt bưởi	Nhiệt độ nung: 800°C Diện tích BET: 23,64 m ² /g	93,46 (0 mM NaCl) 105,26 (1 mM NaCl) 86,96 (100 mM NaCl)	Nghiên cứu này

Bảng 1 cho thấy, mặc dù có diện tích bề mặt riêng không cao nhưng dung lượng hấp phụ CV trên than sinh học hạt bưởi cao hơn đáng kể so với đa số các vật liệu. Tuy dung lượng hấp phụ CV thấp hơn so với bột lá Aerva javanica biến tính NaOH và than sinh học vỏ bưởi hoạt hóa KOH nhưng than sinh học hạt bưởi lại có ưu điểm về độ thân thiện với môi trường. Kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của than sinh học hạt bưởi trong xử lý tím tinh thể nói riêng và các phẩm màu cation khác nói chung.

Để đánh giá tốc độ kiểm soát quá trình và làm rõ cơ chế tương tác giữa phẩm màu với vật liệu, dữ liệu thực nghiệm theo thời gian ở ba nồng độ ban đầu khác nhau (50, 100 và 200 mg/L) đã được xử lý theo mô hình động học giả bậc một (3) và giả bậc hai (4). Các kết quả được trình bày trong Bảng 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Bảng 2: Các tham số của mô hình động học giả bậc 1 và giả bậc 2

Mô hình động học	Nồng độ (mg/L)	Tham số		
		R ²	q _{e,exp} (mg/g)	q _{e,cal} (mg/g)
Bậc 1	50	0,3075	22,90	1,51
	100	0,6381	47,74	3,84
	200	0,9540	93,48	96,78
Bậc 2	50	0,9998	22,90	24,27
	100	0,9999	47,74	49,02
	200	0,9940	93,48	107,52

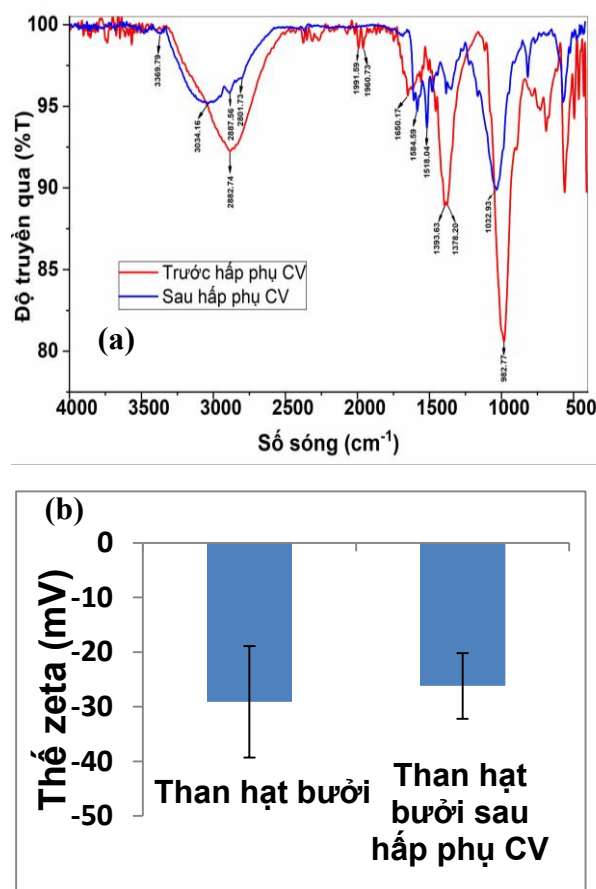
Mô hình động học giả bậc một không phù hợp để mô tả quá trình do hệ số tương quan thấp, không ổn định và dung lượng hấp phụ lý thuyết tính toán từ mô hình (q_{e,cal}) sai lệch nghiêm trọng so với thực nghiệm (q_{e,exp}). Ngược lại, mô hình giả bậc hai thể hiện sự tương thích vượt trội với R² > 0,994 và các giá trị q_{e,cal} lần lượt là 24,27; 49,02; 107,52 mg/g phù hợp chặt chẽ với dữ liệu thực nghiệm tại cả ba nồng độ khảo sát (50, 100, 200 mg/L). Sự phù hợp này khẳng định quá trình hấp phụ CV trên vật liệu có sự đóng góp của cơ chế hấp phụ hóa học [23,24].

Để đánh giá bản chất năng lượng, tính tự phát và mức độ hỗn loạn của hệ trong quá trình hấp phụ, các thông số nhiệt động lực học bao gồm năng lượng tự do Gibbs (ΔG⁰), biến thiên enthalpy (ΔH⁰) và biến thiên entropy (ΔS⁰) đã được xác định theo phương trình Van't Hoff (5) trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 50 °C.

$$\ln K_D = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

Giá trị năng lượng tự do Gibbs (ΔG⁰) âm trong toàn bộ khoảng nhiệt độ khảo sát và giảm từ -5,369 kJ.mol⁻¹ ở 30 °C xuống -7,184 kJ.mol⁻¹ ở 40 °C và -9,566 kJ.mol⁻¹ ở 50 °C khẳng định quá trình hấp phụ diễn ra tự phát và nhiệt độ cao là động lực thúc đẩy phản ứng [25]. Biến thiên enthalpy (ΔH⁰ = 58,109 kJ.mol⁻¹) mang giá trị dương chứng minh bản chất thu nhiệt; đồng thời độ lớn nằm trong khoảng 20 – 400 kJ.mol⁻¹ tái khẳng định cơ chế hấp phụ tím tinh thể trên vật liệu là hấp phụ hóa học, đồng nhất với kết quả mô hình động học giả bậc hai [26]. Biến thiên entropy mang giá trị dương (ΔS⁰ = 0,209 kJ.mol⁻¹.K⁻¹) phản ánh sự gia tăng độ hỗn loạn tại bề mặt tiếp xúc rắn – lỏng do sự giải phóng các phân tử ngậm nước khi phẩm nhuộm bị cố định vào các tâm hoạt động trên bề mặt vật liệu [27].

Để góp phần làm sáng tỏ hơn cơ chế hấp phụ tím tinh thể trên than hạt bưởi, quang phổ hồng ngoại và thế zeta của vật liệu trước và sau khi hấp phụ phẩm màu đã được phân tích (Hình 4).



Hình 4: Quang phổ hồng ngoại (a) và thế zeta (pH 9,0) (b) của vật liệu trước và sau hấp phụ tím tinh thể

Sau khi hấp phụ tím tinh thể, vân phổ dao động của liên kết C-H mạch thẳng dịch chuyển từ 2882,74 cm⁻¹ về 2887,56 cm⁻¹ và giảm mạnh cường độ. Vùng phổ 3200–3600 cm⁻¹ chuyển dạng dẹt và xuất hiện hai đỉnh mới tại 3034,16 cm⁻¹ và 3369,19 cm⁻¹, minh chứng cho sự tồn tại các phân tử nước kết tinh cùng sự tham gia của liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl, amine của than với các nguyên tử mang cặp electron tự do (N, Cl) trong phân tử tím tinh thể [28]. Các đỉnh đặc trưng cho mật độ điện tích âm cao ban đầu (1558,55; 1466,32 và 1393,63 cm⁻¹) bị bẹt và suy giảm nghiêm trọng sau hấp phụ phẩm màu, chứng minh các tâm hoạt động mang điện tích âm đã liên kết trực tiếp với cation phẩm màu qua lực hút tĩnh điện. Sự tăng thế zeta từ -29,1 mV lên -26,2 mV càng củng cố cho cơ chế này [29]. Sự xuất hiện hai vân phổ mới ở 1518,04 và 1584,59 cm⁻¹ sau hấp phụ, đặc trưng cho dao động C=C của vòng thơm trong phân tử tím tinh thể cho thấy khả năng tồn tại tương tác π-π giữa vòng thơm

liên hợp của phẩm nhuộm với carbon thơm trên bề mặt biochar [28]. Ngoài ra, vân phổ carbohydrate tại $982,77\text{ cm}^{-1}$ sụt giảm và dịch chuyển về $1032,93\text{ cm}^{-1}$, khẳng định vai trò tạo liên kết C-O của các nhóm chức chứa oxygen (trên vật liệu) với các nguyên tử carbon của phẩm nhuộm [30].

Như vậy, có thể thấy, mặc dù diện tích bề mặt riêng của than sinh học hạt bưởi tương đối thấp nhưng dung lượng hấp phụ tím tinh thể trên vật liệu vẫn đạt ở mức cao cho thấy cơ chế lấp đầy mao quản vật lý dựa trên diện tích bề mặt không phải là yếu tố duy nhất quyết định hiệu suất. Dung lượng hấp phụ cao của vật liệu được đóng góp chủ yếu bởi các tương tác tĩnh điện, tương tác π - π và liên kết hydro, tương tự nghiên cứu [16].

Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu than sinh học có nguồn gốc từ hạt bưởi thông qua phương pháp nhiệt phân ở nhiệt độ cao. Kết quả phân tích đặc trưng lý hóa (SEM, EDX, FTIR, BET và thế zeta) cho thấy vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình với bề mặt giàu các nhóm chức chứa oxy mang điện tích âm ổn định và điểm đẳng điện nằm trong vùng base. Quá trình hấp phụ phẩm màu CV đạt hiệu quả tối ưu tại các điều kiện: pH 9,0, thời gian tiếp xúc pha 15 phút, khối lượng chất hấp phụ 0,05 g và lực ion NaCl 1 mM với 25 mL dung dịch CV có nồng độ 50 mg/L. Dữ liệu cân bằng hấp phụ tương thích tốt với mô hình đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 105,26 mg/g trong nền NaCl 1 mM. Nghiên cứu động học và nhiệt động lực học khẳng định quá trình hấp phụ CV là một quá trình tự phát, thu nhiệt và tuân theo mô hình động học giả bậc hai. Tổng hợp kết quả thực nghiệm và phân tích cấu trúc vật liệu sau hấp phụ phẩm màu đã chứng minh cơ chế loại bỏ tím tinh thể của vật liệu được kiểm soát chủ đạo bởi sự kết hợp giữa các tương tác tĩnh điện và phi tĩnh điện. Than sinh học hạt bưởi hứa hẹn là một vật liệu hấp phụ thân thiện với môi trường và có tiềm năng ứng dụng cao trong xử lý nước thải dệt nhuộm thực tế. Do đó, các nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung đánh giá sâu hơn về khả năng tái sử dụng cũng như hiệu quả xử lý nước thải thực tế của vật liệu này.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Thái Nguyên và Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên thông qua đề tài khoa học và công nghệ cấp Đại học, mã số ĐH2025-TN04-04.

Tài liệu tham khảo

1. S. Mani, R.N. Bharagava, Rev. Environ. Contam. Toxicol., 237 (2016) 71–104. https://doi.org/10.1007/398_2015_5011
2. A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Sci. Total Environ., 717 (2020) 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
3. G.K. Cheruiyot, W.C. Wanyonyi, J.J. Kiplimo, E.N. Maina, Sci. Afr., 5 (2019) e00116. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>
4. Z. Noorimotlagh, S.A. Mirzaee, S.S. Martinez, S. Alavi, M. Ahmadi, N. Jaafarzadeh, Chem. Eng. Res. Des., 141 (2019) 290–301. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.007>
5. T.M.V. Ngo, T.T.A. Duong, T.H.L. Nguyen, T.T.L. Nguyen, T.T.T. Truong, T.D. Pham, Colloid Polym. Sci., 302(5) (2024) 1109–1121. <https://doi.org/10.1007/s00396-024-05256-9>
6. T.M.V. Ngo, T.T.L. Nguyen, X.T. Mai, T.T.A. Duong, V.N. Vu, T.H. Vu, T.D. Pham, Int. J. Environ. Sci. Technol., 22 (2025) 15857–15870. <https://doi.org/10.1007/s13762-025-06703-y>
7. O.A. Ajayi, A.E. Okoronkwo, M.A. Adebayo, J.J. Dimas, Discov. Chem., 3 (2026) 204. <https://doi.org/10.1007/s44371-026-00641-5>
8. T.D. Pham, D.T. Nguyen, H.L. Nguyen, M.Q. Nguyen, T.M. Tran, M.V. Nguyen, T.L. Nguyen, T.M.V. Ngo, K. Namakamura, T. Tsubota, Biomass Convers. Biorefin., 14 (2024) 3071–3082. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-05092-x>
9. Y.E. Ouardi, A.E. Aissouq, A. Chennah, et al., Biomass Convers. Biorefin., 14 (2024) 15107–15118. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03706-4>
10. Jeyakumar, Vashishth, Environ. Sci. Eur., 38 (2026) 72. <https://doi.org/10.1186/s12302-026-01330-x>
11. G. Tang, H. Mo, L. Gao, Y. Chen, X. Zhou, J. Water Process Eng., 68 (2024) 106334. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106334>
12. L. Tang, C. Liu, X. Liu, L. Zhang, B. Fan, B. Wang, F. Wang, Food Chem.: X, 26 (2025) 102311. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2025.102311>
13. I. Boudraa, S.U. Odabasi, M. Bareera, H. Ayadi, B. Kebabi, H. Buyukgungor, Appl. Environ. Res., 44 (2022) 88–100. <https://doi.org/10.35762/AER.2022.44.3.7>
14. T. Geetha, J.K. Smitha, M. Sebastian, M.I. Litty, B. Joseph, J. Joseph, T.S. Nisha, Heliyon, 10 (2024) e39450. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e39450>
15. S.S. Sahoo, V.K. Vijay, R. Chandra, Kumar, H.J.C.E. Technol., 3 (2021) 100101.
16. H.S. AL-Shehri, E. Almudaifer, A.Q. Alorabi, H.S. Alanazi, A.S. Alkorbi, F.A. Alharthi, Environ. Pollut.

- Bioavailability, 33(1) (2021) 214–226. <https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1960199>
17. H.N. Tran, S.-J. You, H.-P. Chao, Waste Manage. Res., 34(2) (2016) 129–138. <https://doi.org/10.1177/0734242X15615698>
18. L.V. Dương, M.T. Trang, Đ.T. Dũng, N.X. Trường, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 66(10DB-HH) 56–62. [https://doi.org/10.31276/VJST.66\(10DB-HH\).56-62](https://doi.org/10.31276/VJST.66(10DB-HH).56-62)
19. R. Foroutan, S.J. Peighambardoust, S.H. Peighambardoust, M. Pateiro, J.M. Lorenzo, Molecules, 26(8) (2021) 2241. <https://doi.org/10.3390/molecules26082241>
20. T.M.V. Ngo, T.H. Truong, T.H.L. Nguyen, T.T.A. Duong, T.H. Vu, T.T.T. Nguyen, T.D. Pham, Water Air Soil Pollut., 231 (2020) 285. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04647-2>
21. P.P. Kyi, J.O. Quansah, C.-G. Lee, J.-K. Moon, S.-J. Park, Appl. Sci., 10(7) (2020) 2251. <https://doi.org/10.3390/app10072251>
22. Đ.T. Van, P.V. Linh, N.T.T. Loan, N.T.M. Viet, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 31(3A) (2025) 180–189.
23. Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem., 34(5) (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
24. W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Adv. Colloid Interface Sci., 152(1-2) (2009) 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>
25. M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, J. Hazard. Mater., 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
26. V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, J. Hazard. Mater., 129(1-3) (2006) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.036>
27. I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas, J. Mol. Liq., 219 (2016) 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>
28. N.H. Thang, D.S. Khang, T.D. Hai, D.T. Nga, P.D. Tuan, RSC Adv., 11(43) (2021) 26563–26570. <https://doi.org/10.1039/d1ra04672a>
29. A.A. Oyekanmi, et al., Appl. Water Sci., 14(1) (2024) 13. <https://doi.org/10.1007/s13201-023-02060-8>
30. F. Mohamed, et al., Sci. Rep., 12 (2022) 18031. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22421-8>