

DOI:10.22144/ctujos.2024.310

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG LOẠI BỎ THUỐC NHUỘM XANH METHYLENE (MB) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA THAN SINH HỌC ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ TỪ ĐUÑA TRE DÙNG MỘT LẦN

Hoàng Thị Thúy Hoa¹, Nguyễn Trung Hiệp², Trần Tuyết Suong² và Thái Phương Vũ^{1*}

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

²Viện Nghiên cứu Phát triển Bền vững, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): tpvu@hcmunre.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 13/10/2023

Sửa bài (Revised): 11/12/2023

Duyệt đăng (Accepted): 09/06/2024

Title: Evaluation of methylene blue dye (MB) removal from aqueous solution using biochar synthesized from disposable bamboo chopsticks

Author(s): Hoang Thi Thuy Hoa, Nguyen Trung Hiep, Tran Tuyet Suong and Thai Phuong Vu*

Affiliation(s): Ho Chi Minh University of Natural Resources and Environment

TÓM TẮT

Nước thải dệt nhuộm đang là tác nhân gây ô nhiễm nghiêm trọng nguồn nước trên toàn thế giới. Vì thế, việc nghiên cứu, tìm kiếm và phát triển vật liệu xanh, rẻ tiền để loại bỏ phẩm màu là cần thiết và cấp bách. Trong nghiên cứu này, vật liệu than sinh học DT-NB từ đũa tre dùng một lần được điều chế và ứng dụng hấp phụ thuốc nhuộm xanh methylene (MB) trong nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy, than DT-NB tạo thành từ nhiệt phân chậm ở 500°C và sau đó được nghiền bi có bề mặt riêng lớn (273,11 m²/g) với cấu trúc lỗ xốp phức tạp, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ MB. Ở pH 10 và nồng độ MB ban đầu 30 mg/L, liều lượng than cần dùng để loại bỏ MB là 0,3 g trong thời gian 60 phút. Dữ liệu thí nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 4,12 mg/g; và mô hình động học biểu kiến bậc hai phù hợp để giải thích động học quá trình hấp phụ MB.

Từ khóa: Đũa tre thải, hấp phụ, nhiệt phân, than sinh học, loại bỏ xanh methylen

ABSTRACT

The textile wastewater is guilty of water pollution on a global scale. As a result, the study, investigation, and development of green and cheap materials for pollution removal are important and urgent. In this study, DT-NB biochar material from disposable bamboo chopsticks was prepared and applied to adsorb methylene blue dye (MB) in an aqueous solution. It was found that the synthesized DT-NB through the slow pyrolysis at 500°C followed by the ball milling process had a large surface area of 273.11 m²/g and complex pore structures to facilitate the adsorption of MB onto the adsorbent. At pH 10 and an initial MB concentration of 30 mg/L, DT-NB mass for MB removal is 0.3 g in 60 minutes of contact time. Experimental data were well fitted to the Langmuir monolayer adsorption model with the maximum adsorption capacity of 4.12 mg/g, and the kinetics of MB adsorption was described with the pseudo-second order model.

Keywords: Adsorption, biochar, methylene blue removal, pyrolysis, waste bamboo chopsticks

1. GIỚI THIỆU

Những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của các hoạt động công nghiệp và tiểu thủ công nghiệp ở Việt Nam đã thúc đẩy sự phát triển của đất nước. Tuy nhiên, ô nhiễm nguồn nước đến từ các ngành này đang là vấn đề môi trường nghiêm trọng do những ảnh hưởng xấu của chúng đến sức khỏe con người và sự tàn phá hệ sinh thái. Ngành công nghiệp dệt may đang có các tác động tiêu cực đến môi trường, nhất là nước thải ở các công đoạn nhuộm, tẩy và nhuộm. Đặc biệt, nước thải công đoạn nhuộm còn chứa các chất hữu cơ khó phân hủy và các nhóm mang màu có cấu trúc bền vững (Huang et al., 2018; Tkaczyk et al., 2020; Rathi et al., 2021, Thanh và ctv., 2021).

Hiện nay, hơn 700.000 tấn thuốc nhuộm đang có mặt trên thị trường thế giới, hơn 100 tấn thuốc nhuộm được thải ra dưới dạng nước thải mỗi năm (Barka et al., 2013; Jia et al., 2015; Huang et al., 2018; Rathi et al., 2021). Một trong những loại hóa chất phổ biến được sử dụng nhiều trong công nghiệp dệt nhuộm đó là Methylene blue (MB), thường được sử dụng trực tiếp để nhuộm màu vải, sợi bông hay dùng để nhuộm giấy, nhuộm các sản phẩm từ tre nứa, mảnh trúc, da và chế mực viết (Oladoye et al., 2020; Trường và Nhã, 2023). Về độc tính, MB có thể gây ra các bệnh về mắt, da, đường hô hấp, tiêu hóa và thậm chí gây ung thư. Nồng độ của MB trong nước quá cao sẽ cản trở hấp phụ oxy vào trong nước, do đó làm ảnh hưởng đến sự sinh trưởng của các động thực vật thủy sinh và ảnh hưởng đến quá trình tự làm sạch của nguồn nước (Barka et al., 2013; Assimedidine et al., 2022; Trường và Nhã, 2023).

Trước sức ép về môi trường ngày càng lớn, các cơ sở dệt nhuộm không những phải sản xuất phù hợp với tiêu chuẩn môi trường Việt Nam đã ban hành mà còn phấn đấu đạt tiêu chuẩn về quản lý chất lượng môi trường để đảm bảo xuất khẩu và cạnh tranh trên thị trường quốc tế (Tkaczyk et al., 2020; Thanh và ctv., 2021). Nhiều phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm đã được phát triển trong nhiều thập kỷ qua, bao gồm các phương pháp như: keo tụ, hấp phụ, oxy hóa hay màng lọc sinh học. Trong đó, hấp phụ được xem là một trong những giải pháp thực tế và kinh tế để loại bỏ nước thải nhiễm phẩm nhuộm bởi tính đơn giản và hiệu quả cao cũng như linh hoạt và phù hợp đối với hầu hết quá trình xử lý nước thải thực tế hiện nay (Rafatullah et al., 2010; Huang et al., 2018; Khan et al., 2023). Nguồn vật liệu sử dụng cho phương pháp hấp phụ rất đa dạng và phong phú, trong đó than sinh học (TSH) đang là một vật liệu hấp phụ có tiềm năng lớn nhờ có diện tích bề mặt

lớn, cấu trúc xốp, giàu các nhóm chức và chứa các thành phần khoáng giúp cho nó có thể loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi dung dịch nước (Chan et al., 2008; Barka et al., 2013; Suma et al., 2021; Thanh và ctv., 2021; Chioma et al., 2023). Đặc biệt, hiện nay các nguồn sinh khối rẻ tiền và sẵn có từ phụ phẩm nông nghiệp như trấu, cành thanh long, cây mai dương,... đang được tận dụng để tạo ra TSH ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải (Ahmed et al., 2020; Elhamid et al., 2020; Cường, 2021; Sâm và ctv., 2023). Đây là cách tiếp cận khả thi về mặt kinh tế để xử lý nước thải và là xu thế tích cực trong phát triển nông nghiệp bền vững nhằm giảm chất thải gây ô nhiễm môi trường. Ở Việt Nam, đũa tre thải, mặt hàng phụ phẩm tại các nhà hàng và quán ăn đường phố dẫn đến phát sinh rác thải đáng kể, có thể được xem là nguồn vật liệu tiềm năng cho quá trình tổng hợp TSH.

Các nghiên cứu gần đây cho thấy rằng cấu trúc và tính chất bề mặt của TSH cũng bị ảnh hưởng đáng kể bởi phương pháp cơ học như nghiền bi, dẫn đến thay đổi khả năng hấp phụ chất ô nhiễm của TSH trong môi trường nước (Lyu et al. 2018a, 2018b; Amusat et al., 2021; Zhang et al., 2021). Lyu et al. (2018a) đã chỉ ra rằng so với TSH không nghiền bi, TSH được nghiền bi có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn hơn từ đó cải thiện khả năng hấp phụ Ni(II) trong môi trường nước. Tương tự, TSH từ thân cây mía sau khi được nghiền bi thì tính chất bề mặt và cường độ nhóm chức chứa oxy gia tăng đáng kể dẫn đến dung lượng hấp phụ MB là 354 mg/g, cao hơn rất nhiều so với TSH không nghiền bi (17,2 mg/g) (Lyu et al., 2018b). Gần đây, Xiang et al. (2020) và Zhuang et al. (2021) cũng cho thấy việc nghiền bi TSH giúp tăng cường tính chất bề mặt và tăng khả năng hấp phụ của chất hấp phụ để loại bỏ các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Các kết quả nghiên cứu này gợi ý hướng tiếp cận mới trong việc thay đổi tính chất TSH để gia tăng khả năng hấp phụ chất ô nhiễm bằng phương pháp nghiền bi đơn giản với chi phí thấp và đặc biệt thân thiện môi trường hơn phương pháp hóa học.

Nhìn chung, hiện nay chưa có công trình nghiên cứu nào sử dụng phương pháp nghiền bi trong tổng hợp TSH từ nguồn sinh khối đũa tre thải để ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải dệt nhuộm. Do đó, trong nghiên cứu này, hiệu quả hấp phụ thuốc nhuộm MB trong nước thải của TSH được tổng hợp từ đũa tre thải bằng phương pháp nhiệt phân chậm và nghiền bi với mục đích tận dụng nguồn sinh khối từ tre và nâng cao tính chất bề mặt của TSH bằng phương pháp nghiền bi thân thiện với môi trường, tránh phát sinh thêm chất thải mới khi thay đổi tính

chất bề mặt TSH bằng phương pháp hóa học. Những kết quả nghiên cứu này sẽ góp phần phát triển các phương pháp xử lý nước hiệu quả và bền vững nhằm giải quyết những thách thức do ô nhiễm môi trường nước đặt ra hiện nay.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Đũa tre dùng một lần thu gom tại các nhà hàng và hàng quán vỉa hè được rửa sạch và tận dụng để chế tạo TSH. Các hóa chất được mua từ nhà sản xuất hóa chất Xilong, Trung Quốc ở dạng tinh khiết. Dung dịch MB chuẩn ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, >98,5%) có nồng độ 1000 mg/L được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1 g MB sau đó chuẩn dung dịch bằng nước cất trong bình định mức 1000 mL, các mẫu nước thải già định trong nghiên cứu được pha từ dung dịch MB chuẩn 1000 mg/L. Các hóa chất khác như: axit hydrochloric (HCl, 36-38%), natri hydroxit (NaOH, 98%), natri chlorua (NaCl, 99,5%).

2.2. Quy trình tạo vật liệu hấp phụ

Đũa tre thải sau khi được thu gom và làm sạch bằng xà phòng và nước để loại bỏ bụi bẩn và tạp chất, được tiến hành sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong vòng 12 giờ (Shih et al., 2010; Koo-amornpattana et al., 2022; Wijitkosuma & Sriburib, 2023). Tiếp theo, đũa tre sạch được cắt nhỏ khoảng 5 cm và nhiệt phân trong điều kiện hạn chế oxy và không khí trong lò không lưu thông (Nabertherm L9/11, Đức) với mức gia nhiệt 10°C/phút cho đến 200 °C, sau đó nung từ 200 - 500°C với mức gia nhiệt 10°C/phút và lưu ở nhiệt độ 500°C trong lò nung 2 giờ (Li et al., 2019; Zhao et al., 2019; Chioma et al., 2023). Trước khi nghiền bi, TSH tạo thành được nghiền đến cỡ hạt 0,5-1 mm, sau đó khoảng 10 g than tiếp tục được nghiền nhỏ bằng máy nghiền bi (RETSCH, PM 100 CM, Hoa Kỳ) trong bình thép có dung tích 120 mL với 25 viên bi nghiền đường kính 10 mm được làm từ thép không gỉ (tỉ lệ khối lượng bi/TSH khoảng 50/1). Quá trình nghiền bi được thực hiện trong 10 phút với tốc độ 500 vòng/phút (Wei et al., 2020; Amusat et al., 2021). Mẫu TSH sau nghiền bi có kích thước hạt < 10 μm được dán nhãn DT-NB và được sử dụng làm vật liệu hấp phụ trong các nghiên cứu xử lý MB trong môi trường nước.

2.3. Xác định tính chất của than DT-NB

Trong nghiên cứu này, hình thái và cấu trúc của vật liệu hấp phụ DT-NB được xác định bởi kính hiển vi điện tử (SEM, Thermo Fisher Scientific, Hoa Kỳ). Máy quang phổ hồng ngoại biến đổi FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) trên thiết bị Thermo Scientific, model Nicolet iS5, USA đã được

sử dụng để xác định các nhóm liên kết trên than DT-NB trong vùng có số sóng từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} . Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng BET được xác định bằng cách sử dụng máy đo độ xốp hấp phụ khí Surfer (Thermo Fisher Scientific, Surfer, USA).

pH đẳng điện được xác định bằng phương pháp dịch chuyển có bổ sung muối (Hafshejanian et al., 2016). Lấy 50 mL dung dịch NaCl 0,1 M cho vào 5 cốc riêng biệt và điều chỉnh pH 2, 4, 6, 8, 10 bằng dung dịch NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M. Sau đó, cho 0,1 g than DT-NB vào mỗi cốc và khuấy 120 vòng/phút trong vòng 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Thể hiện giá trị ΔpH (pH còn lại - pH ban đầu) trên biểu đồ (trục tung) và pH ban đầu (trục hoành), điểm giao cắt chính là pH đẳng điện (pH điện tích dung dịch có giá trị = 0)

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Quá trình hấp phụ MB được khảo sát bằng cách sử dụng phương pháp luân phiên từng biến để xác định điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ. Nghiên cứu tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng (1) giá trị pH: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12; (2) thời gian hấp phụ: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80, 90 phút; nồng độ MB ban đầu: 10, 20, 30, 40, 50 mg/L và khối lượng vật liệu hấp phụ: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 g. Các thí nghiệm hấp phụ thực hiện trên máy lắc (Jeio Tech, model OS-2000, Hàn Quốc) với tốc độ lắc là 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Nồng độ MB trong dung dịch được xác định bằng phương pháp so màu tại bước sóng 665 nm sử dụng máy UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific, model Evolution 350, USA).

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 phương trình (1), (2) và (3):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

$$H\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

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 TSH.

Động học của quá trình hấp phụ MB lên DT-NB được nghiên cứu theo hai mô hình động học phổ biến: mô hình biểu kiến bậc nhất (phương trình 4) và mô hình biểu kiến bậc hai (phương trình 5). Trong đó, mô hình bậc nhất phù hợp với hấp phụ có thời gian hấp phụ dài trước khi đạt cân bằng và có

chế kiểm soát tốc độ phụ thuộc vào các điều kiện thí nghiệm và thời gian hấp phụ; mô hình bậc hai giả định rằng tỷ lệ hấp phụ tỷ lệ thuận đối với các vị trí bề mặt có sẵn của chất hấp phụ và hấp phụ hóa học là bước kiểm soát tốc độ (Ho & Wang, 2004; Darweesh et al., 2022).

Phương trình động học biểu kiến bậc nhất:

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Phương trình động học biểu kiến bậc hai:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

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 biểu kiến bậc nhất (ph^{-1}); k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc hai (g/mg.ph).

Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich được sử dụng để nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ MB lên than DT-NB. Mô hình Langmuir dựa trên giả thiết các chất bị hấp phụ hình thành một lớp đơn phân tử và tất cả các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ có ái lực như nhau đối với chất bị hấp phụ, trong khi đó mô hình Freundlich giả thuyết rằng chất hấp phụ có bề mặt dị thể gồm những lớp vị trí hấp phụ khác nhau hay bề mặt vật liệu không đồng nhất (Ho and Wang, 2004; Darweesh et al., 2022). Phương trình hồi quy tuyến tính của hai mô hình này được đưa ra trong các phương trình (6) và (7).

Langmuir
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (6)$$

Freundlich
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

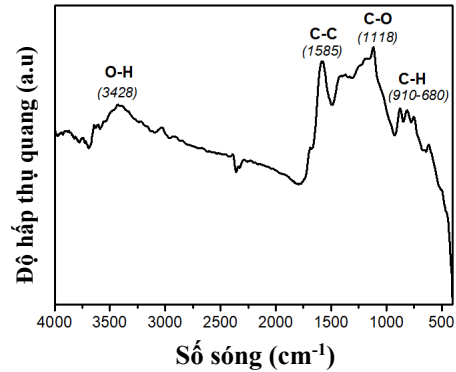
Trong đó: q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân

bằng (mg/g); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) đặc trưng cho ái lực của tâm hấp phụ; K_F ($mg^{(1-1/n)} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$) và $1/n$ là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich.

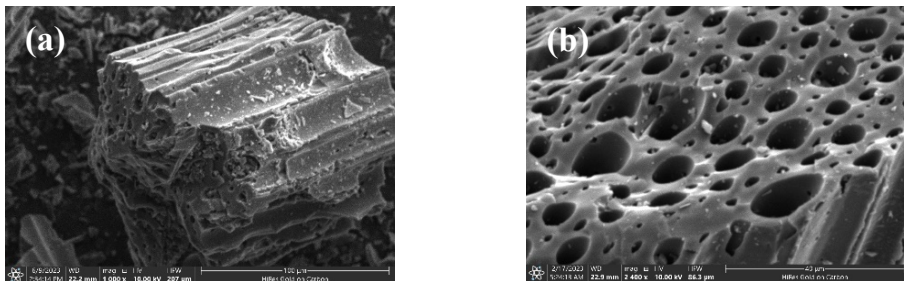
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của than DT-NB

Phổ FTIR của than DT-NB được quét trong vùng dao động từ 4000 đến 400 cm^{-1} . Hình 1 cho thấy trên bề mặt DT-NB tồn tại dao động của các nhóm O-H (3428 cm^{-1}) có trong alcohol, phenol và axit cacboxylic, nhóm C-O (1118 cm^{-1}) có trong các nhóm rượu bậc 2. Các kết quả nghiên cứu trước cho thấy họ vật liệu này có khả năng hấp phụ rất tốt MB do tương tác giữa các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt than với các phân tử MB (Li et al., 2013; Lavita et al., 2022; Wang et al., 2022). Ngoài ra, trong than DT-NB cũng tồn tại các dao động giãn của liên kết vòng thơm C-C (1585 cm^{-1}), và liên kết C-H trong các hợp chất thơm và dị nguyên tử (680-910 cm^{-1}) (Li et al., 2013; Li et al., 2014). Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu khác về than có nguồn gốc từ tre (Li et al., 2014; Chioma et al., 2023).



Hình 1. FTIR của than DT-NB



Hình 2. Hình ảnh SEM của than DT-NB

(a) độ phóng đại x1000, (b) độ phóng đại x2400)

Hình thái bề mặt thể hiện qua ảnh SEM trong Hình 2a cho thấy than DT-NB có cấu trúc giống như một mạng lưới được tạo thành từ nhiều đường ống

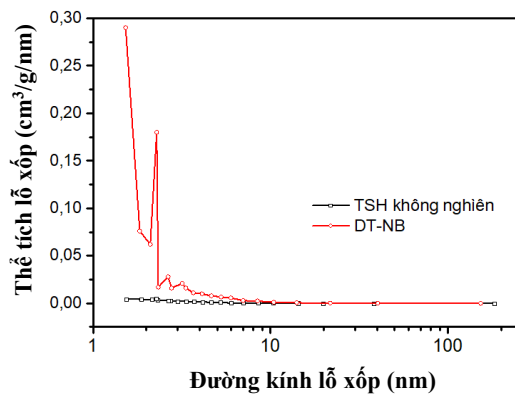
nhỏ do chịu ảnh hưởng cấu trúc của vật liệu ban đầu là đũa tre. Khi phóng to ảnh (x2400) có thể nhìn rõ được cấu trúc lỗ xốp phức tạp trên bề mặt than với

hiều vi lỗ kích thước khác nhau. Các kết quả nghiên cứu trước đã chứng tỏ rằng khi bề mặt than có càng nhiều lỗ rỗng nhỏ sẽ dẫn đến diện tích bề mặt riêng càng lớn và khả năng tiếp xúc với chất bị hấp phụ càng dễ dàng hơn (Mai & Tuyên, 2016; Cường, 2021; Muhammad et al., 2022).

Bảng 1 trình bày diện tích bề mặt riêng (surface area, S), thể tích lỗ xốp (pore volume, V_p) và đường kính lỗ xốp (pore diameter, D_p) của TSH không nghiền bi và TSH đã nghiền bi (DT-NB). Kết quả ở Bảng 1 cho thấy quá trình nghiền bi làm diện tích bề mặt riêng của TSH tăng đáng kể từ 4,71 lên 273,11 m^2/g và thể tích lỗ xốp tăng từ 0,01 lên 0,17 cm^3/g , trong khi đó kích thước lỗ xốp giảm từ 8,45 xuống 2,54 nm. Điều này chứng tỏ, việc nghiền bi làm tăng diện tích bề mặt của TSH bằng cách giảm kích thước hạt và gia tăng hình thành các lỗ xốp nhỏ có kích thước khác nhau như Hình 3. Xu hướng này tương tự với các nghiên cứu sử dụng phương pháp nghiền bi ứng dụng trong xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nước của Xu et al. (2019) và Lyu et al. (2020). Những đặc tính này giúp tạo điều kiện thuận lợi cho các chất ô nhiễm hấp phụ trên bề mặt DT-NB (Xu et al., 2019; Lyu et al., 2020; Wei et al., 2020; Amusat et al., 2021).

Bảng 1. Diện tích bề mặt của than

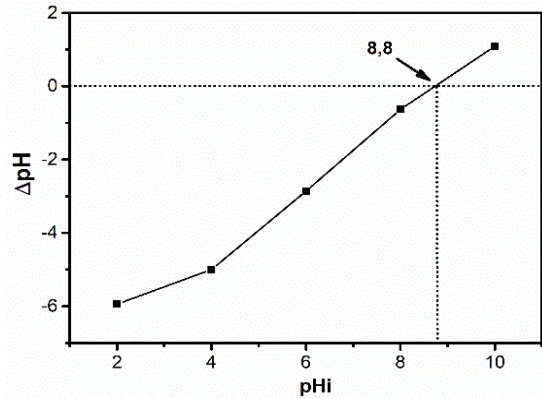
Mẫu	S (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
TSH không nghiền bi	4,71	0,01	8,45
DT-NB	273,11	0,17	2,54



Hình 3. Phân bố kích thước lỗ xốp theo phương pháp BJH

pH đẳng điện (pH_{pzc}) là giá trị pH mà ở đó vật liệu có điện tích trung hòa toàn phần. Đối với vật liệu dùng làm chất hấp phụ, pH_{pzc} đóng vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu quá trình hấp phụ vì nó thể hiện sự ảnh hưởng của các nhóm chức trên bề mặt vật liệu đến các thành phần bị hấp phụ. Bề mặt

vật liệu sẽ tích điện dương nếu pH_{pzc} cao hơn pH dung dịch, và ngược lại nếu bề mặt vật liệu sẽ tích điện âm khi pH đẳng điện thấp hơn pH dung dịch. Kết quả nghiên cứu ở Hình 4 cho thấy than DT-NB có pH_{pzc} khoảng 8,8. Điều này có nghĩa là khi pH dung dịch $> 8,8$, bề mặt than sẽ mang điện tích âm và than DT-NB hấp phụ cation MB hiệu quả hơn.

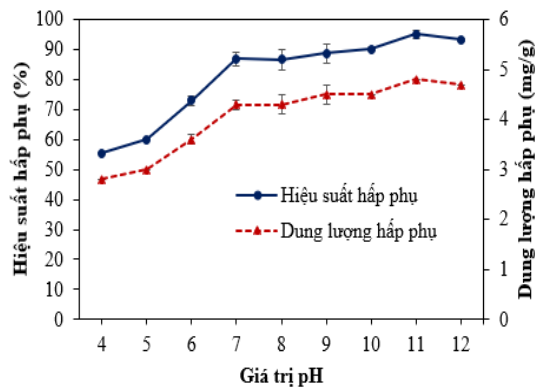


Hình 4. pH đẳng điện của than DT-NB

3.2. Khả năng xử lý MB của than DT-NB ở các điều kiện phản ứng khác nhau

Không có điều kiện hấp phụ cố định mà tại đó đạt được khả năng hấp phụ tối đa, điều này liên quan đến bản chất của vật liệu hấp phụ và chất bị hấp phụ. Do đó, nghiên cứu tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MB ở nhiệt độ phòng như: pH dung dịch, thời gian hấp phụ, nồng độ dung dịch MB ban đầu và khối lượng than.

3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch



Hình 5. Ảnh hưởng của pH dung dịch

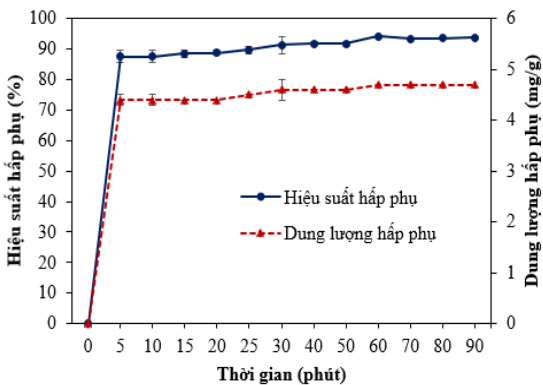
(Điều kiện hấp phụ: pH 4 - 12, 50mL MB 30 mg/L, 0,3g TSH trong 60 phút)

Trong nghiên cứu hấp phụ, pH dung dịch đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ vì nó ảnh hưởng đến cả điện tích bề mặt chất hấp phụ và tính chất hóa học của chất bị hấp phụ. Nghiên cứu ảnh

hường của giá trị pH dung dịch ở Hình 5 cho thấy hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB tăng theo pH dung dịch. Xu hướng này phù hợp với các nghiên cứu trước (Guo et al., 2014; Qian et al., 2018; Suma et al., 2021, Bella & Bendaikha, 2022). Từ Hình 5 có thể nhận thấy rằng hiệu suất hấp phụ MB tương đối thấp, khoảng 60% trong khoảng pH từ 4 đến 5, sau đó hiệu suất hấp phụ MB tăng mạnh khi pH tăng đến trung tính và khả năng xử lý MB đạt trên 90% được quan sát trong khoảng pH dung dịch có tính kiềm cao (pH 10-12). Có thể giải thích như sau: khi pH > 8,8, bề mặt than DT-NB sẽ tích điện âm và hút các phân tử MB mang điện tích dương trong dung dịch nên hiệu suất hấp phụ MB khá cao. Trong thí nghiệm này, pH 10 được chọn là pH tối ưu cho quá trình hấp phụ MB trên than DT-NB với hiệu suất và dung lượng hấp phụ đạt khoảng 95,1% và 4,8 mg/g, mặc dù khả năng hấp phụ MB đạt cao nhất ở pH=11 nhưng việc tăng pH >10 không cho thấy sự thay đổi đáng kể nào trong hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB. Điều đó chứng tỏ rằng sự hấp phụ đã đạt trạng thái ổn định.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Hình 6 biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB của than DT-NB. Trong 05 phút đầu tiên, hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB tăng nhanh vì các tâm liên kết dễ dàng tạo tương tác với phân tử MB vào lỗ xốp. Sau đó, quá trình hấp phụ đạt trạng thái ổn định, chứng tỏ rằng sự hấp phụ vật lý đã đạt đến trạng thái cân bằng và hệ thống đang trải qua quá trình giải hấp tối thiểu phân tử MB (Vasconcellos et al., 2003; Inglezakis et al., 2022). Trong nghiên cứu này, tại thời điểm 60 phút, TSH có hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB lần lượt là 94,5% và 4,7 mg/g được chọn làm thời gian tiếp xúc cần thiết để quá trình hấp phụ MB đạt trạng thái cân bằng.

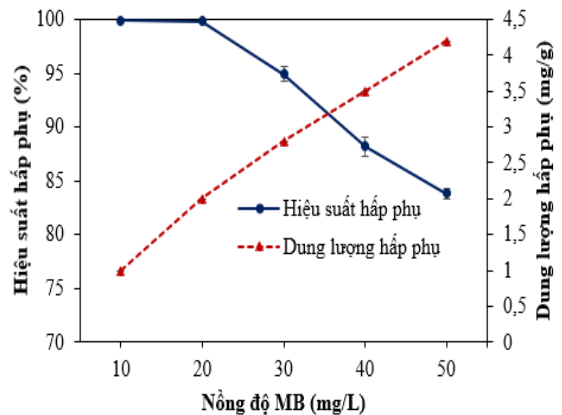


Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

(Điều kiện hấp phụ: pH 10, 50 mL MB 30 mg/L, 0,3g TSH trong 0-90 phút)

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ MB

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MB đến khả năng hấp phụ thể hiện trong Hình 7 cho thấy hiệu quả xử lý MB đạt gần 100% khi nồng độ MB ban đầu trong khoảng 10-20 mg/L. Tuy nhiên, khi nồng độ MB tăng từ 20 lên 50 mg/L thì hiệu suất xử lý giảm từ 99,8 xuống 83,8%. Nhìn chung, khi nồng độ MB tăng lên, các tâm hoạt động trên chất hấp phụ trở nên bão hòa, dẫn đến khả năng hấp phụ giảm, nhưng hiệu suất loại bỏ MB vẫn tăng do chất hấp phụ vẫn có thể loại bỏ MB khỏi dung dịch, mặc dù chậm hơn. Khi liều lượng chất hấp phụ được cố định, sự sẵn có của các vị trí hoạt động cho quá trình hấp phụ sẽ bị hạn chế. Do đó, sử dụng nồng độ dung dịch MB thấp hơn sẽ đảm bảo rằng số lượng vị trí hoạt động đủ để loại bỏ hiệu quả tất cả các phân tử thuốc nhuộm (Hadjittofi et al., 2014; Elhamid et al., 2020).

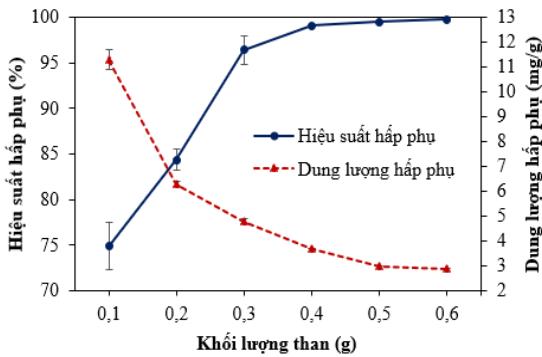


Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu

(Điều kiện hấp phụ: pH 10, 50 mL MB 10-50 mg/L, 0,5g TSH trong 60 phút)

Ngược lại, dung lượng hấp phụ tăng mạnh từ 1 lên 4,2 mg/g khi nồng độ MB tăng từ 10 đến 50 mg/L. Có thể giải thích rằng khi nồng độ MB tăng lên, sẽ có nhiều phân tử MB hơn để tương tác với các hạt than, dẫn đến nhiều phân tử MB bị hấp phụ hơn, tuy nhiên chất hấp phụ chỉ có thể bị loại bỏ ở một tỷ lệ nhất định phân tử MB trong dung dịch nên hiệu suất hấp phụ sẽ giảm khi nồng độ MB tăng (Assimedine et al., 2022). Điều này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây về hấp phụ thuốc nhuộm bằng TSH (Dawood et al., 2016; Subratti et al., 2021; Hiep et al., 2022). Tóm lại, việc tăng nồng độ MB sẽ dẫn đến tăng khả năng hấp phụ nhưng làm giảm hiệu quả loại bỏ. Nồng độ MB ban đầu tối ưu của nghiên cứu này là 30 mg/L, tại đó hiệu suất và dung lượng hấp phụ của than DT-NB lần lượt đạt 94,2% và 2,8 mg/g.

3.2.4. Ảnh hưởng của khối lượng than DT-NB



Hình 8. Ảnh hưởng của khối lượng than

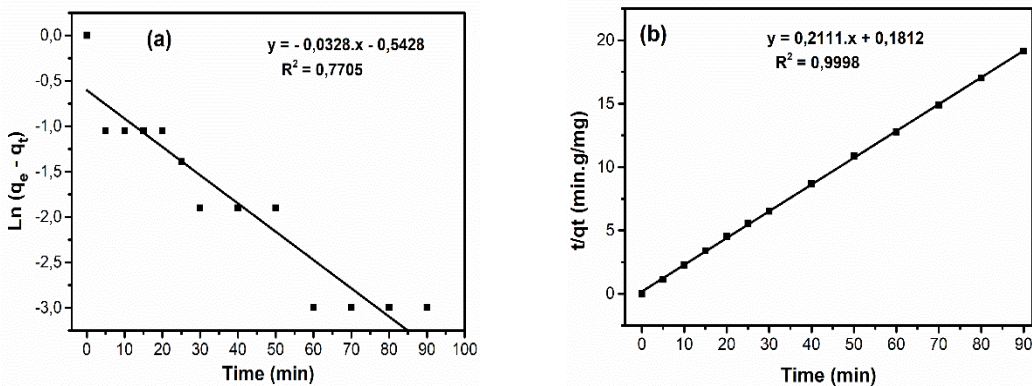
(Điều kiện hấp phụ: pH 10, 50mL MB 30 mg/L, 0,1-0,6g TSH trong 60 phút)

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng than đến khả năng hấp phụ MB được tiến hành trong khoảng khối lượng 0,1 - 0,6 g. Kết quả ở Hình 8 cho thấy khi tăng khối lượng than từ 0,1 g đến 0,3 g (trên 50 mL dung dịch MB) thì hiệu suất hấp phụ MB tăng nhanh từ 75% đến 96%. Do đó, có thể kết luận rằng khối lượng than DT-NB có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ MB vào bề mặt vật liệu, khi tăng khối lượng than sẽ dẫn đến tăng số lượng các tâm hấp phụ từ đó hiệu quả hấp phụ cũng tăng theo, tuy nhiên dung lượng hấp phụ giảm (Hadjitofi et al., 2014; Silva et al., 2018). Điều này có thể giải thích là khi khối lượng vật liệu tăng chính là cung cấp vào dung dịch nhiều tâm hấp phụ hơn, các phân tử MB có nhiều vị trí để tiếp xúc hơn và quá trình hấp phụ diễn ra nhiều hơn. Tuy nhiên, khối lượng phân tử MB bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của vật liệu hấp

phụ giảm, do đó dung lượng hấp phụ (q) và khối lượng vật liệu hấp phụ (m) luôn tỉ lệ nghịch với nhau, điều này thể hiện rõ ở phương trình (1). Hình 8 cũng cho thấy, khi khối lượng than > 0,3 g thì không cho thấy sự thay đổi đáng kể nào đối với việc loại bỏ MB. Điều này là do các lớp than có thể chồng lên nhau và che giấu một số vị trí hấp phụ ở liều lượng cao hơn. Ở liều lượng tối ưu về chi phí là 0,3 g than, hiệu suất và dung lượng hấp phụ của DT-NB lần lượt là 96,7% và 4,78 mg/g.

3.2.5. Mô hình động học quá trình hấp phụ MB lên than DT-NB

Động học các quá trình hấp phụ MB lên than DT-NB được đánh giá thông qua 2 mô hình động học biểu kiến là bậc nhất và bậc hai, dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ từ 5 đến 90 phút tới dung lượng hấp phụ MB ở các điều kiện hấp phụ: 30 mg/L MB, 0,3 g than và pH 10. Các kết quả được thể hiện trong Hình 9 và Bảng 2 chứng tỏ rằng mô hình động học biểu kiến bậc hai phù hợp hơn với dữ liệu thực nghiệm và đặc trưng bởi hệ số tương quan cao. Bên cạnh đó, kết quả tính toán các thông số ở Bảng 2 cũng cho thấy giá trị q_e tính theo phương trình động học biểu kiến bậc hai (4,74 mg/g) gần với giá trị q_e xác định từ thực nghiệm (4,7 mg/g) hơn và giá trị $R^2 \approx 0,9998$ vượt trội hơn mô hình động học biểu kiến bậc nhất ($R^2 \approx 0,7905$). Do đó, mô hình động học biểu kiến bậc hai cung cấp mô tả chính xác hơn về quá trình hấp phụ MB của than DT-NB. Điều này chứng tỏ, tốc độ hấp phụ ion phân tử MB có thể được kiểm soát phần lớn bởi quá trình hấp phụ hóa học (Barka et al., 2013; Sakr et al., 2015).



Hình 9. Phương trình động học quá trình hấp phụ MB trên than DT-NB dạng tuyến tính theo: (a) mô hình biểu kiến bậc nhất và (b) mô hình biểu kiến bậc hai

Bảng 2. Các giá trị k và q_e tính theo phương trình động học biểu kiến bậc nhất và biểu kiến bậc hai

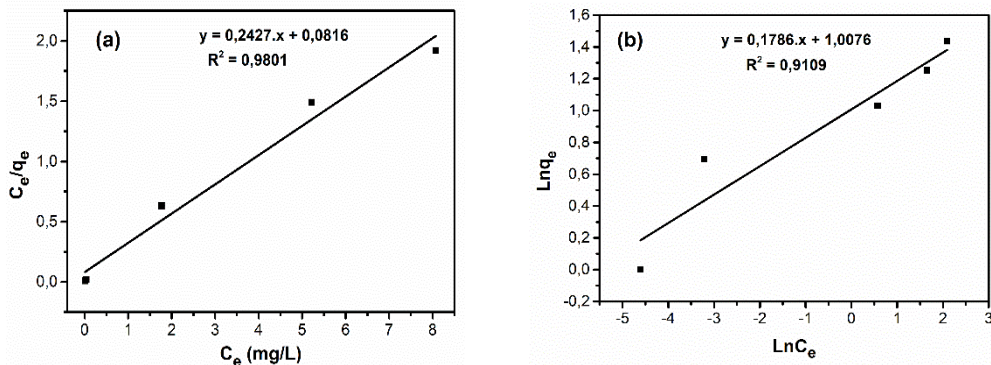
Phương trình động học	q_e (mg/g)	k_1 (1/phút)	k_2 (g/mg.phút)	R^2
Bậc nhất	0,58	0,033	--	0,7905
Bậc hai	4,74	--	0,246	0,9998

3.2.6. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ MB lên than DT-NB

Quá trình hấp phụ có thể mô tả dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm đó ở một nhiệt độ xác định. Thông thường, đường đẳng nhiệt hấp phụ được xác định bằng cách thay đổi nồng độ chất tan ban đầu hoặc liều lượng chất hấp phụ trong khi vẫn giữ các điều kiện khác không đổi (El-Khaiary & Malash, 2011; Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Trong nghiên cứu này, dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ ion phân tử MB trên than DT-NB được đánh giá qua hai mô hình hấp phụ phổ

biến là mô hình đẳng nhiệt Langmuir và đẳng nhiệt Freundlich dựa trên dữ liệu thực nghiệm ở Hình 10.

Hình 10 cho thấy mô hình hấp phụ đơn lớp Langmuir (Hình 10a) thích hợp hơn để mô tả quá trình hấp phụ MB trên than DT-NB, vì các giá trị của nó phù hợp chặt chẽ với dữ liệu thực nghiệm. Trong khi đó, mô hình Freundlich (Hình 10b) thể hiện sự sai lệch đáng kể so với các dữ liệu thực nghiệm với hệ số tương quan R^2 ở Bảng 3 tương đối thấp. Kết quả tính toán ở Bảng 3 cũng khẳng định sự phù hợp của phương trình đẳng nhiệt Langmuir với mức độ tuyến tính đạt giá trị $R^2 = 0,98$ và dung lượng hấp phụ cực đại đạt 4,12 mg/g.



Hình 10. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt: (a) Langmuir, (b) Freundlich

Bảng 3. Các thông số động học trong phương trình Langmuir và Freundlich

Mô hình	Thông số	R^2
Langmuir	$q_m = 4,12$ (mg/g)	0,9801
	$K_L = 2,97$ (L/mg)	
	$n = 5,6$	
Freundlich	$K_F = 2,74$ (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	0,9109

4. KẾT LUẬN

Quá trình nhiệt phân chậm và nghiền bi giúp than DT-NB thu được có diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc lỗ xốp phức tạp, từ đó giúp tăng khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm trên bề mặt than. Các điều kiện hấp phụ như pH dung dịch, thời gian hấp phụ, khối lượng than, nồng độ MB ban đầu ảnh hưởng đáng kể đến khả năng xử lý MB trong nước. Đồng thời kết quả nghiên cứu đã xác định được tốc độ quá trình hấp phụ MB lên than DT-NB đạt cân bằng sau 60 phút và được kiểm soát phần lớn bởi quá trình hấp phụ hóa học theo mô hình động học biểu kiến bậc hai, trong khi đó mô hình hấp phụ đơn lớp

Langmuir thích hợp để mô tả dữ liệu thực nghiệm với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 4,12 mg/g. Nhìn chung, nghiên cứu đã chứng minh được tiềm năng ứng dụng than DT-NB như một chất hấp phụ rẻ tiền và tiềm năng trong việc khử màu nước thải dệt nhuộm. Đồng thời, kết quả nghiên cứu góp phần làm tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm nâng cao khả năng hấp phụ chất thải MB của DT-NB. Bằng cách sử dụng đũa tre thải làm nguyên liệu tổng hợp TSH, nghiên cứu đã đạt được hai kết quả quan trọng: (1) giảm phát sinh chất thải từ đũa tre dùng 1 lần và thuốc nhuộm MB và (2) sản xuất vật liệu hấp phụ có giá trị từ vật liệu thải. Cách tiếp cận này phù hợp với các nguyên tắc của nền kinh tế tuần hoàn và quản lý chất thải bền vững.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh, theo Quyết định số 265/TĐHTPHCM ngày 20 tháng 3 năm 2023 của Hiệu trưởng Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ahmed, A., Bakar, M. S. A., Hamdani, R., Park, Y. K., Lam, S. S., Sukri, R. S., Hussain, M., Majeed, K., Phusunti, N., & Jamil, F. (2020). Valorization of underutilized waste biomass from invasive species to produce biochar for energy and other value-added applications. *Environmental Research*, 186, 109596. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109596>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Amusat, S. O., Kebede, T. G., Dube, S., & Nindi, M. M. (2021). Ball-milling synthesis of biochar and biochar-based nanocomposites and prospects for removal of emerging contaminants: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 101993-102007. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101993>
- Assimedine, M., Abdennouri, M., Barka, N., Elmoubarki, R., & Sadiq, M. H. (2022). Natural Phosphates Characterization and Evaluation of their Removal Efficiency of Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Media, *Environment and Natural Resources Journal*, 20, 29-41. <https://doi.org/10.32526/enrj/20/202100147>
- Barka, N., Ouzaouit, K., Abdennouri, M., & Makhfouk, M. E. (2013). Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.007>
- Bella, H., & Bendaikha, H. (2022). Biochar from Empty Date Fruit Bunch as an Adsorbent to Remove Eriochrome Black T and Methylene Blue from Aqueous Solution. *Applied Environmental Research*, 44, 44-55. <https://doi.org/10.35762/AER.2022.44.2.4>
- Chan, L. S., Cheung, W. H., & McKay G. (2008). Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon, *Desalination*, 218, 304-312. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.026>
- Chioma, A. O., Olubunmi O. A., Samson O. O., Gloria T. A., Abiodun E. A., & Clement O. F. (2023). Potential application and regeneration of bamboo biochar for wastewater treatment: A review. *Advances in Bamboo Science*, 2, 100012-100020. <https://doi.org/10.1016/j.bamboo.2022.100012>
- Cường, N. X. (2021). Nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm methylene blue trong môi trường nước bằng than sinh học từ sinh khối cây mai dương. *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội: Các Khoa học Trái đất và Môi trường*, 37(2), 43-54. <https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4582>
- Darweesh, M. A., Elgendy, M. Y., Ayad, M. I., Ahmed, M. A., Elsayed, N. M. K., & Hammad, W. A. (2022). Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon. *South African Journal of Chemical Engineering*, 40, 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002>
- Dawood, S., Sen, T. K., & Phan, C. (2016). Adsorption removal of Methylene Blue (MB) dye from aqueous solution by bio-char prepared from Eucalyptus sheathiana bark: kinetic, equilibrium, mechanism, thermodynamic and process design. *Desalination and Water Treatment*, 57, 28964-28980. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1188732>
- Elhamid, A. A., Emran, M., El-Sadek M., El-Shanshory, A. A., Soliman, H. M., Akl, M., & Rashad, M. (2020). Enhanced removal of cationic dye by eco-friendly activated biochar derived from rice straw, *Applied Water Science*, 10, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1128-0>
- El-Khaiary, M. I., & Malash, G. F. (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, 105, 314-320. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005>
- Guo, J. Z., Li, B., Liu, L., & Lv, K. (2014). Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere*, 111, 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.118>
- Hadjittofi, L., Prodromou, M., & Pashalidis, I. (2014). Activated biochar derived from cactus fibres – Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 159, 460-464. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.073>
- Hafshejania, L. D., Hooshmanda, A., Naseria, A. A., Mohammadi, A. S., Abbasi, F., & Bhatnagar, A. (2016). Removal of Nitrate from Aqueous Solution by Modified Sugarcane Bagasse Biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101-111. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.035>
- Hiep, N. T., Thu, T. T. H., Quyen, L. T. T., Dong, P. D. D., Suong, T. T., Vu, T. P. (2022). Biochar Derived from Sesbania Sesban Plant as a Potential Low-Cost Adsorbent for Removal of Methylene Blue. *Environment and Natural Resources Journal*, 20(6), 611-620. <https://doi.org/10.32526/enrj/20/202200119>
- Ho, Y. S., & Wang, C. C. (2004). Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern.

- Process Biochem*, 39(6), 761-765.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00184-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00184-5)
- Huang, W., Chen, J., & Zhang J. (2018). Adsorption Characteristics of Methylene Blue by Biochar Prepared Using Sheep, Rabbit and Pig Manure. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(29), 29256-29266.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2906-1>
- Inglezakis, V. J., Balsamo, M., & Montagnaro, F. (2020). Liquid-solid mass transfer in adsorption systems-an overlooked resistance?. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 22007-22016.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05032>
- Jia, Y., Jin, Q., Li, Y., Sun, Y., Huo, J., & Zhao, X. (2015). Investigation of the adsorption behaviour of different types of dyes on MIL-100(Fe) and their removal from natural water. *Analytical Methods*, 7, 1463-1470.
<https://doi.org/10.1039/C4AY02726D>
- Khan, M. D., Singh, A., Khan, M. Z., Tabraiz, S., & Sheikh, J. (2023). Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103579.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103579>
- Koo-amornpattana, W., Jonglertjunya, W., Phadungbut, P., Ratchahat, S., Kunthakudee, N., Chalermisinsuwan, B. & Hunsom, M. (2022). Valorization of spent disposable wooden chopstick as the CO₂ adsorbent for a CO₂/H₂ mixed gas purification. *Scientific Reports*, 12, 6250.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-10197-w>
- Lavita, J. M., Parushuram, N., & Sangappa, Y. (2022). Preparation, characterization, and methylene blue dye adsorption study of silk fibroin-graphene oxide nanocomposite. *Environmental Science Advances*, 1, 285-296
<https://doi.org/10.1039/D1VA00047K>
- Li, Y., Dua, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L. (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 361-368
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>
- Li, Y., Shao, J., & Wang, X. (2014). Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. *Energy & Fuel*, 28(8), 5119-5127.
<https://doi.org/10.1021/ef500725c>
- Li, T. T., Tong, Z. H., Gao, B., Li, Y. C., Smyth A., & Bayabil H. K. (2019). Polyethyleneimine-modified biochar for enhanced phosphate adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 7420-7429.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07053-2>
- Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A. R., Ding, C., Huang, H., & Tan, J. (2018a). Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. *Environmental Pollution*, 233, 54-63.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.037>
- Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A. R., Ding, C., Tang, J., & Crittenden, J. C. (2018b). Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 335, 110-119.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.130>
- Lyu, H., Xia, S., Tang, J., Zhang, Y., Gao, B., & Shen, B. (2020). Thiol-modified biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of inorganic Hg²⁺ and organic CH₃Hg⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121357.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121357>
- Mai, V. T., & Tuyền, T. V. (2016). Nghiên cứu khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của than sinh học từ lõi ngô biến tính bằng H₃PO₄ và NaOH, *Tạp chí Khoa học: Các Khoa học Trái đất và môi Trường*, 32, 274-281.
<https://js.vnu.edu.vn/EES/article/view/2779>
- Muhammad, B., Ihsanullah, I., Mansoor, U. H. S., Ambavaram, V. B. R., & Tejraj M. A. (2022). Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 321(1), 115981.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115981>
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., Oyewola, O. O. (2020). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- Qian, W. C., Luo, X. P., Wang, X., Guo, M., & Li, B. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 157, 300-306.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.088>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70-80.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Rathi, B. S., Kumar P. S., & Show, P. L. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of hazardous materials*, 409, 124413.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>

- Sakr, F., Alahiane, S., Sennaoui, A., Dinne, M., Bakas, I., & Assabbane, A. (2019). Removal of cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution by adsorption on two type of biomaterial of South Morocco. *Materials Today: Proceedings*, 22(1), 93-96.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.101>
- Sâm, D. H., Suong, T. T., Hiệp, N. T., Khoa, T. A., & Vũ, T. P. (2023). Nghiên cứu khả năng hấp phụ xanh methylene của than sinh học sản xuất từ cành thanh long (*Hylocereus Sp.*). *Tạp chí khoa học Đại học Cần Thơ*, 59(5A), 72-78.
<https://doi.org/10.22144/ctujos.2023.195>
- Shih, Y., Huang, C., & Chen, P. (2010). Biodegradable green composites reinforced by the fiber recycling from disposable chopsticks. *Materials Science and Engineering A*, 527, 1516-1521.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.024>
- Silva, J. S. D., Rosa, M. P. D., Beck, P. H., Peres, C., Dotto, G. L., Kessler, F., & Grasel, F. S. (2018). Preparation of an alternative adsorbent from *Acacia Mearnsii* wastes through acetosolv method and its application for dye removal. *Journal of Cleaner Production*, 180, 386-394.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.201>
- Subratti, A., Vidal, J. L., Lalgee, L. J., Kerton, F. M., & Jalsa N. K. (2021). Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of *Cedrela odorata* L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 21, 100421.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100421>
- Suma, Y., Pasukphun, N., & Eaktasang, N. (2021). Adsorption of methylene blue by low-cost biochar derived from elephant dung. *Applied Environmental Research*, 43, 34-44.
<https://doi.org/10.35762/AER.2021.43.3.3>
- Thanh, L. H. V., Hạnh, C. L. N., Giao, Đ. H., Quyên, T. T. B., Dung, L. T. N. & Quyên, P. T. H. (2021). Đánh giá khả năng loại bỏ methylene blue của vật liệu hấp phụ được điều chế từ mùn dừa bằng phương pháp hummers cải tiến. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 58(2A), 89-101.
<https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2022.039>
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 717, 137222.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
- Trường, N. N., & Nhã, T. T. (2023). Nghiên cứu khả năng xử lý màu methylene blue trong nước bằng vật liệu sinh học điều chế từ cây ngọc kỳ lân. *Tạp chí Khoa học - Đại học Thủ Dầu Một*, 3(64), 60-65.
<https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2023.03.437>
- Vasconcellos, J. F. V., Neto, A. J. S., & Santana C. C. (2003). An inverse mass transfer problem in solid-liquid adsorption systems. *Inverse Problems in Science and Engineering*, 11, 391-408.
<https://doi.org/10.1080/1068276031000098018>
- Wang, S., Huang, H., Liu, J., & Deng, Y. (2022). Micro-meso porous biocarbons derived from a typical biopolymer with superior adsorption capacity for methylene blue dye and high-performance supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 924, 116877.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116877>
- Wei, X., Wang, X., Gao, B., Zou, W., & Dong, L. (2020). Facile Ball-Milling Synthesis of CuO/Biochar Nanocomposites for Efficient Removal of Reactive Red 120. *ACS Omega*, 5(11), 5748-5755.
<https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b03787>
- Wijitkosuma, S., & Sriburib, T. (2023). Aromaticity, polarity, and longevity of biochar derived from disposable bamboo chopsticks waste for environmental application. *Heliyon*, 9, e19831.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19831>
- Xiang, W., Zhang, X., Chen, K., Fang, J., He, F., Hu, X., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Gao, B. (2020). Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs). *Chemical Engineering Journal*, 385, 123842.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123842>
- Xu, X., Zheng, Y., Gao, B., & Cao, X. (2019). N-doped biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of CO₂ and reactive red. *Chemical Engineering Journal*, 368, 564-572.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.165>
- Zhang, Y., Zheng, Y., Yang, Y., Huang, J., Zimmerman, A. R., Chen, H., Hu, X., & Gao, B. (2021). Mechanisms and adsorption capacities of hydrogen peroxide modified ball milled biochar for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 337, 125432.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125432>
- Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., & Zimmerman A. (2019). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256-257, 1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>
- Zhuang, Z., Lan Wang, Jingchun Tang. (2021). Efficient removal of volatile organic compound by ball-milled biochars from different preparing conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124676.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124676>