

DOI:10.22144/ctujos.2025.109

ĐẶC ĐIỂM HOÁ LÝ CỦA VẬT LIỆU CHITOSAN, BIOCHAR VÀ VẬT LIỆU TỔ HỢP CHITOSAN - BIOCHAR VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ METYL ORANGE TRONG DUNG DỊCH

Đỗ Thị Mỹ Phượng*, Lê Chi Mai và Nguyễn Xuân Lộc

Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): dtmphuong@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 07/01/2025

Sửa bài (Revised): 10/02/2025

Duyệt đăng (Accepted): 18/05/2025

Title: Chemical and physical characteristics of chitosan, biochar, and chitosan - biochar composite materials and their application in treating methyl orange in solution

Author: Do Thi My Phuong, Le Chi Mai and Nguyen Xuan Loc*

Affiliation(s): College of Environment and Natural Resources, Can Tho University, Viet Nam

TÓM TẮT

Đặc tính bề mặt và thành phần hóa học của ba loại vật liệu được so sánh trong nghiên cứu bao gồm: chitosan từ vỏ tôm, biochar từ vỏ trấu và vật liệu tổng hợp chitosan-biochar nhằm đánh giá các đặc tính lý hóa của chúng. Các phương pháp phân tích bao gồm SEM để quan sát cấu trúc bề mặt, EDX để xác định thành phần hóa học, BET để đo diện tích bề mặt và FT-IR để xác định các nhóm chức hóa học. Kết quả cho thấy diện tích bề mặt BET của chitosan-biochar ($108,0 \text{ m}^2/\text{g}$) thấp hơn biochar ($115,6 \text{ m}^2/\text{g}$) nhưng cao hơn chitosan ($9,86 \text{ m}^2/\text{g}$). Tất cả các vật liệu đều có bề mặt xốp với bán kính lỗ rỗng trung bình từ $2,26 \text{ nm}$ đến $2,34 \text{ nm}$. Phổ EDX cho thấy chitosan chủ yếu chứa C và O, trong khi chitosan-biochar còn có Si và N. FT-IR xác nhận sự hiện diện của nhóm chức C-N và N-H ở chitosan-biochar, trong khi biochar có thêm nhóm C=C, C-O-C, Si-O-Si. SEM chỉ ra chitosan và chitosan-biochar có bề mặt vô định hình, trong khi biochar có cấu trúc lỗ xốp. Thí nghiệm hấp phụ Methyl Orange cho thấy chitosan-biochar hiệu quả hơn trong loại bỏ MO ở pH ~ 3 , khối lượng $0,2 \text{ g}$ và thời gian 240 phút .

Từ khóa: Biochar, chitosan, chitosan-biochar, Metyl Orange, vỏ tôm, vỏ trấu

ABSTRACT

This study compares the surface properties and chemical composition of three materials: chitosan from shrimp shells, biochar from rice husks, and chitosan-biochar composite material, in order to evaluate their physicochemical properties. The analytical methods used include SEM to observe surface structure, EDX to determine chemical composition, BET to measure surface area, and FT-IR to identify functional groups. The results show that the BET surface area of chitosan-biochar ($108.0 \text{ m}^2/\text{g}$) is lower than that of biochar ($115.6 \text{ m}^2/\text{g}$) but higher than that of chitosan ($9.86 \text{ m}^2/\text{g}$). All materials have a porous surface with an average pore radius ranging from 2.26 nm to 2.34 nm . EDX spectra show that chitosan mainly contains C and O, while chitosan-biochar also contains Si and N. FT-IR confirms the presence of C-N and N-H functional groups in chitosan-biochar, while biochar contains additional C=C, C-O-C, and Si-O-Si groups. SEM indicates that chitosan and chitosan-biochar have an amorphous surface, while biochar has a porous structure. The chitosan-biochar material effectively adsorbs Methyl Orange (MO) from solution, with optimal adsorption conditions at pH ~ 3 , 0.2 g material, and 240 minutes .

Keywords: Biochar, chitosan, chitosan-biochar, Metyl Orange, rice husk, shrimp shell

1. GIỚI THIỆU

Chitosan là một trong những polysaccharid tự nhiên phong phú nhất trên thế giới được thu nhận bằng cách khử chitin. Chitosan là một loại vật liệu có chi phí thấp, không độc hại và có thể phân hủy sinh học, đồng thời có nhiều ứng dụng tiềm năng trong các lĩnh vực như: y tế, nông nghiệp và xử lý môi trường nhờ vào các đặc tính sinh học và hóa học vượt trội (Olafadehan et al., 2021). Chitin được tìm thấy trong vỏ tôm và các loài giáp xác khác. Chitin là một polysaccharide amin tự nhiên có thể tái tạo và phân hủy sinh học có thể nói là phong phú nhất trên thế giới (Olafadehan et al., 2021). Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng chitosan là chất hấp phụ hiệu quả cao đối với các ion kim loại nặng trong dung dịch do chitosan có mật độ cao các nhóm hydroxyl ($-OH$) và amin ($-NH_2$) hoạt động như các vị trí hấp phụ tích cực các ion kim loại nặng (Xie et al., 2001; Kim & Thomas, 2007).

Biochar đang thu hút sự quan tâm đáng kể vì là chất hấp phụ được chấp nhận với môi trường và có khả năng loại bỏ nhiều chất gây ô nhiễm trong môi trường nước và đất. Theo định nghĩa, biochar là một vật liệu xốp giàu cacbon thu được thông qua quá trình nhiệt phân chất hữu cơ, trong điều kiện nồng độ oxy hạn chế (Basu, 2018; Baskar et al., 2019; Do et al., 2019).

Biochar thu hút nhiều sự chú ý trong các ứng dụng môi trường nhờ vào cấu trúc xốp và diện tích bề mặt cao. Hơn nữa, đây là vật liệu tiết kiệm chi phí do được chế tạo từ chất thải, chủ yếu là phế liệu nông, lâm nghiệp. Đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng của biochar trong việc hấp phụ các chất ô nhiễm như hợp chất màu và các ion kim loại nặng trong môi trường nước (Yi et al., 2019; Janu et al., 2021). Tuy nhiên, khả năng hấp phụ và mật độ của các nhóm chức trên bề mặt của biochar phụ thuộc vào nhiệt độ nhiệt phân, trong đó khả năng hấp phụ của biochar bị hạn chế và các nhóm chức trên bề mặt biochar bị mất đi khi nhiệt độ nhiệt phân tăng lên (Yu et al., 2018).

Ngày nay, việc biến tính biochar bằng thuốc thử hóa học đã được phát triển để nâng cao hơn nữa khả năng hấp phụ của biochar trong việc loại bỏ các kim loại nặng (Li et al., 2017; Yang et al., 2018). Gần đây, các vật liệu tổng hợp chitosan – biochar đã được sử dụng làm chất hấp phụ trong một số nghiên cứu để loại bỏ các ion kim loại nặng khỏi dung dịch (Song et al., 2016). Ngoài ra, chúng còn được sử dụng để loại bỏ nitrat (Jiang et al., 2019), photphat (Liu et al., 2017), benzoat (Mojiri et al., 2019), các

phân tử dược phẩm và kháng sinh khác nhau, chẳng hạn như: diclofenac, ibuprofen và naproxen (Vigneshwaran et al., 2021). Kết quả của các nghiên cứu này cho thấy, việc kết hợp chitosan và biochar có thể tạo ra một loại vật liệu mới với khả năng hấp phụ chất ô nhiễm cao hơn biochar riêng lẻ. Chitosan có chứa hai nhóm chức đặc trưng, bao gồm (1) nhóm amino ($-NH_2$) (tồn tại trong các đơn vị D-glucosamine) và (2) nhóm hydroxyl ($-OH$) (gắn vào cả các đơn vị N-acetyl-D-glucosamine và các đơn vị D-glucosamine). Các nhóm này có thể mang điện tích dương (NH_3^+ hoặc H_3O^+) có khả năng tạo ra lực hút tĩnh điện đối với các anion thuốc nhuộm (Dotto et al., 2012). Do đó, việc kết hợp chitosan lên bề mặt vật liệu biochar nhằm cải thiện khả năng hấp phụ của vật liệu biochar. Trên lý thuyết, khả năng hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó đặc điểm hóa lý của bề mặt vật liệu là một trong những yếu tố chính.

Mặc dù đã có một số nghiên cứu đánh giá, so sánh về khả năng xử lý chất ô nhiễm giữa biochar và chitosan-biochar (Song et al., 2016; Liu et al., 2017; Jiang et al., 2019; Mojiri et al., 2019; Vigneshwaran et al., 2021; Nguyen et al., 2022), nhưng vẫn chưa có nghiên cứu nào thực hiện việc đánh giá, so sánh chi tiết về sự khác nhau trong đặc điểm hóa lý giữa các loại vật liệu đơn (ví dụ như vật liệu biochar, chitosan) với vật liệu tổ hợp (chitosan-biochar). Do đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm phân tích và so sánh các đặc tính lý hóa của ba loại vật liệu: biochar từ trấu, chitosan từ vỏ tôm và vật liệu tổng hợp chitosan-biochar, nhằm làm rõ sự khác biệt về các đặc tính hóa lý giữa chúng. Đồng thời, tiềm năng ứng dụng của vật liệu có đặc tính hóa lý vượt trội được minh chứng thông qua thí nghiệm hấp phụ Metyl Orange trong dung dịch theo phương pháp theo mẻ.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

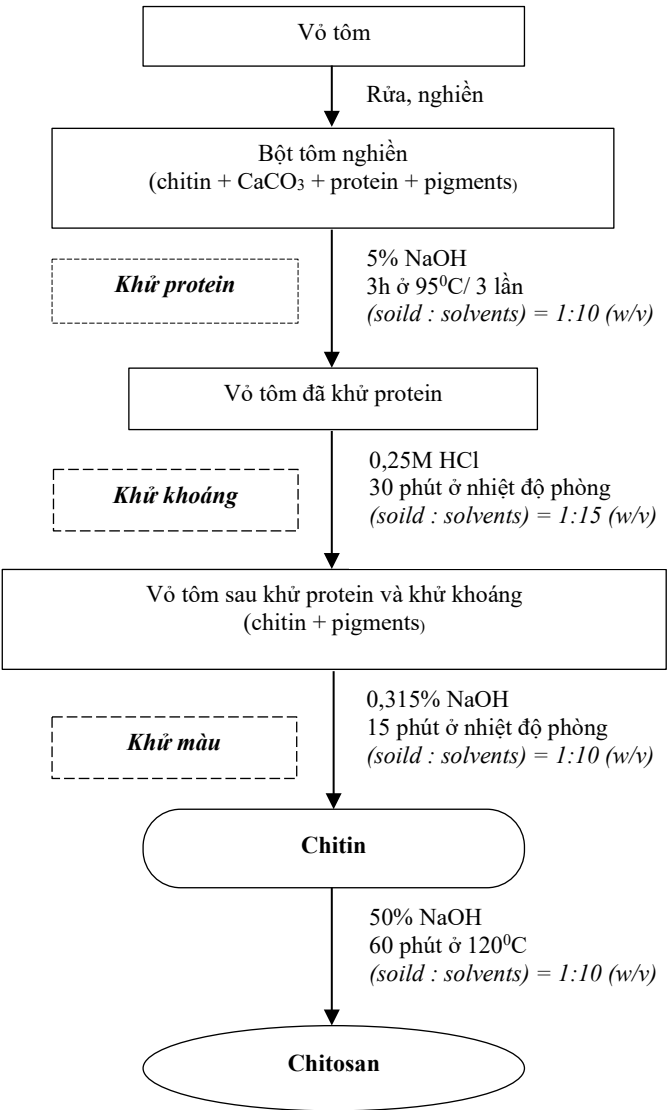
Các loại hóa chất được dùng cho phân tích gồm Natrihydroxit (NaOH) 98%, axit Clohydric (HCl) 37%, axit axetic (CH_3COOH) 99,5% (xuất xứ: Merck) và Metyl Orange (MO) (xuất xứ: Sigma-Aldrich). Vỏ tôm sú được thu gom từ Công ty TNHH hải sản Việt Hải, có địa chỉ tại Km 2087+500QL1A, xã Long Thạnh, huyện Phụng Hiệp, tỉnh Hậu Giang. Vỏ trấu giống lúa 5451, được thu gom tại ấp Mỹ Hòa, xã Thiện Mỹ, huyện Trà Ôn, Vĩnh Long (vụ Thu Đông).

2.2. Phương pháp tạo vật liệu

2.2.1. Phương pháp tạo chitosan từ vỏ tôm

Quy trình điều chế chitosan từ vỏ tôm gồm các bước: Vỏ tôm sau khi loại bỏ tạp chất, chân tôm và rửa sạch được sấy khô (40–45°C), nghiền nhỏ (<2 mm) và xử lý khử đậm bằng NaOH 5% (1:10 w/v) ở 95°C trong 3 giờ, sau đó rửa đến pH trung tính và

sấy ở 60°C thu được chitin thô. Tiếp theo, chitin được khử khoáng bằng HCl 0,25 M (1:15 w/v) trong 30 phút ở nhiệt độ phòng, rửa đến pH trung tính và sấy khô ở 80°C. Sau đó, mẫu được tẩy màu bằng NaOH 0,315% trong 15 phút. Cuối cùng, chitin khô được deacetyl hóa bằng NaOH 50% (1:10 w/v) ở 120°C trong 1 giờ, rửa đến trung tính và làm khô để thu được chitosan.



Hình 1. Quy trình chiết xuất chitosan từ vỏ tôm (Nguyen et al., 2022)

2.2.2. Phương pháp tạo biochar từ vỏ trấu

Chuẩn bị nguyên liệu và điều chế biochar: Trấu sau khi thu về được rửa sạch, sau đó đem phơi khô đến khi độ ẩm còn lại khoảng 17%. Trấu sau đó được nghiền thành bột và ép thành viên. Tiếp theo viên trấu được đem đi nhiệt phân trong lò nung (Model VMF 165, Yamada Denki, Adachi, Tokyo,

Nhật Bản) ở nhiệt độ 500°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong 2 giờ trong môi trường khí trơ nitơ.

Làm sạch bề mặt biochar: Sau khi làm nguội ở nhiệt độ phòng, biochar được nghiền nhỏ, sàng đến kích thước hạt yêu cầu (<0,075 mm) và rửa bằng dung dịch HCl 0,1 M và nước cất cho đến khi pH của dung dịch từ 6,0 đến 7,0. Sau đó, biochar được

làm khô qua đêm ở 80°C và bảo quản trong chai thủy tinh đậy kín cho đến khi được sử dụng. Các mẫu thu được sau quá trình này gọi là biochar.

Ghi chú:

- **Vật liệu chitosan:** Để tổng hợp 1 gam chitosan, cần sử dụng khoảng 2,5 gam vỏ tôm đã làm sạch, với hiệu suất tổng hợp chitosan khoảng 40%.

- **Vật liệu biochar:** Để tổng hợp 1 gam biochar, cần sử dụng khoảng 3,03 gam trấu khô, với hiệu suất của biochar là khoảng 33%.

2.2.3. Phương pháp tạo chitosan – biochar từ chitosan và biochar

Mẫu 3 g chitosan được cho hòa tan trong 180 ml axit axetic (2%) và 3 g biochar chưa biến tính sau đó được thêm vào dung dịch. Hỗn hợp được khuấy trong 30 phút. Sau đó, huyền phù đồng nhất chitosan-biochar được thêm từng giọt vào 900 ml dung dịch NaOH (1,2%) và giữ dung dịch trong 12 giờ. Mẫu hạt gel sau đó được rửa bằng nước cất để loại bỏ lượng NaOH dư và sấy khô trong 24 giờ ở 70°C, gọi là biochar biến tính chitosan hay chitosan - biochar.

2.3. Phân tích cấu trúc, đặc điểm hình thái, bề mặt vật liệu

Diện tích bề mặt riêng, độ xốp và đường kính mao quản của vật liệu được xác định dựa vào phương pháp đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ ở 77 K, sử dụng máy Tristar II Plus (hãng Micromeritics Instrument Corporation, Mỹ). Phương pháp SEM-EDX (thực hiện bằng máy Hitachi S-4800, Nhật Bản), trong đó SEM giúp khảo sát hình thái, kích thước, trạng thái sắp xếp các mao quản vật liệu, EDX giúp phân tích nguyên tố bên trong vật liệu. Các nhóm chức trong vật liệu được xác định bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR) bằng thiết bị FTIR-PerkinElmer Spectrum 10.5.2 (Anh).

2.4. Thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ MO của chitosan – biochar

Các thí nghiệm ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ được bố trí theo thứ tự từ ảnh hưởng pH (3-10), khối lượng vật liệu (0,01 – 0,05 g), thời gian hấp phụ (1 – 720 phút).

Lượng hấp phụ (Q, mg/g) được xác định theo công thức (1).

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Hiệu suất hấp phụ (H, %) được tính dựa trên phương trình (2):

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (2)$$

Trong đó: V là thể tích dung dịch (L), m là khối lượng vật liệu (g), C₀ là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ban đầu (mg/L), C_e là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch cân bằng (mg/L).

2.5. Xử lý số liệu

Phương pháp phân tích bề mặt vật liệu:

- **BET:** Mẫu được cân có khối lượng 0,5 g và tiến hành outgas (thổi khí) ở nhiệt độ 300°C trong cell bầu (đường kính bầu 2 cm) để loại bỏ ẩm và tạp chất. Sau đó, mẫu được đo ở áp suất thấp và nhiệt độ 40°C trong khí nito.

- **SEM:** Mẫu không dẫn điện được phủ một lớp Platin (Pt) bằng cách đưa mẫu vào holder và sử dụng thiết bị phun phóng xạ để tạo một lớp Platin dày 50 nm trên bề mặt mẫu, sau đó thực hiện chụp ảnh SEM.

- **EDX:** Mẫu có khối lượng 5 mg được đưa vào holder và chụp bề mặt mẫu ở độ phóng đại 5 k. Sử dụng súng phát xạ trường electron để bắn vào bề mặt mẫu và thu tín hiệu nguyên tố cảm biến.

- **FTIR:** Mẫu khô 1 mg được trộn với 100 mg bột KBr và nén thành viên. Quang phổ FTIR được thu với độ phân giải 4 cm⁻¹ trong vùng 400 - 4000 cm⁻¹, với 64 lần quét. Quang phổ nền của không khí được thu trước khi đo mẫu.

Các số liệu thô thu được từ phân tích BET, SEM-EDX và FTIR được xử lý và vẽ lại biểu đồ qua phần mềm Microsoft Excel.

Phương pháp xử lý số liệu hấp phụ: Phần mềm IBM SPSS Statistics 22 được dùng để phân tích phương sai ANOVA, kiểm định DUNCAN để so sánh các giá trị trung bình ở độ tin cậy 95% giữa các nghiệm thức (Bảng 1). Số liệu được kiểm tra phân phối chuẩn và đồng nhất phương sai trước khi phân tích ANOVA.

Kết quả thí nghiệm hấp phụ Methyl orange bằng chitosan-biochar được sử dụng lại từ bài báo xuất bản trước đó (Nguyen et al., 2022).

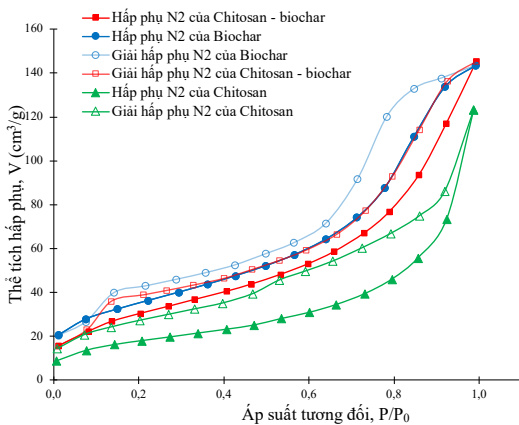
Bảng 1. Điều kiện thí nghiệm của các nghiệm thức

Các ảnh hưởng	Nghiệm thức
pH	3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10
Khối lượng	0,10 g; 0,20 g; 0,30 g; 0,40 g và 0,50 g
Thời gian	1; 5; 10; 20; 30; 60; 90; 120; 180; 240; 480; 720 phút

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Diện tích bề mặt riêng và đường kính mao quản

Đường cong hấp phụ/ giải hấp phụ N_2 của vật liệu chitosan, biochar và chitosan-biochar được thể hiện trên Hình 2.



Hình 2. Đường cong hấp phụ/Giải hấp phụ N_2 của biochar, chitosan và chitosan – biochar

Đối với vật liệu chitosan, đường cong hấp phụ và giải hấp thuộc dạng IV, đặc trưng cho mao quản trung bình, dựa vào phân loại của IUPAC. Trên đường cong có chứa một vòng trễ dạng H3, cho thấy trên vật liệu là tập hợp của các phân tử dạng màng, dạng tấm tạo thành các lỗ rỗng hình khe (Do et al., 2016).

Đối với vật liệu biochar có thể thấy thể tích hấp phụ tăng nhanh ở áp suất tương đối thấp ($P/P_0 < 0,1$), dựa vào phân loại của IUPAC cho thấy đường hấp phụ thuộc dạng I đặc trưng cho vật liệu vi mao quản. Trên đường cong có sự gia tăng liên tục của thể tích hấp phụ và áp suất tương đối P/P_0 vượt qua 0,1. Kết quả cho thấy đường cong thuộc dạng IV theo IUPAC đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình (Alakhras et al., 2022). Đường cong có chứa một vòng trễ dạng H4 trong phạm vi áp suất tương đối từ $0,1 < P/P_0 < 1$ so với N_2 cho thấy có sự tồn tại của lỗ rỗng hình khe.

Đối với chitosan – biochar cũng cho kết quả tương tự, đường cong thuộc dạng I trong khoảng áp suất tương đối $P/P_0 < 0,1$ và thuộc dạng IV khi $P/P_0 > 0,1$; đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình (Do et al., 2016). Vòng trễ có dạng H4 trong phạm vi áp suất tương đối từ $0,1 < P/P_0 < 1$ so với N_2 cho thấy có sự tồn tại của lỗ rỗng hình khe hẹp.

Kết quả được thể hiện ở Hình 2 cho thấy rằng đường cong hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của biochar nằm ở phía trên đường cong của chitosan và chitosan – biochar, điều này chứng tỏ dung lượng hấp phụ N_2 của biochar cao hơn so với 2 vật liệu còn lại. Điều này có thể giải thích là do diện tích bề mặt riêng của biochar lớn hơn so với chitosan và chitosan – biochar. Do đó, trên bề mặt và bên trong các lỗ rỗng của vật liệu biochar có khả năng lưu giữ được nhiều các phân tử N_2 hơn so với vật liệu chitosan và biochar biến tính chitosan.

Diện tích bề mặt riêng, sự phân bố kích thước lỗ rỗng và đường kính lỗ rỗng của 3 loại vật liệu được thể hiện ở Bảng 2.

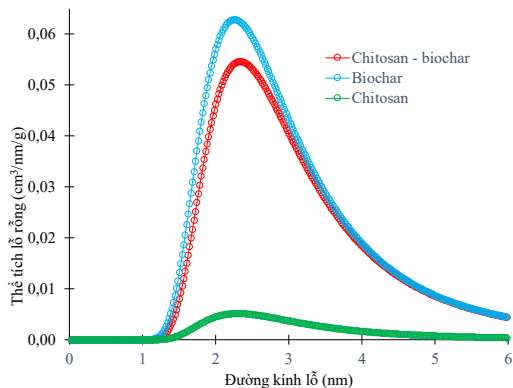
Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng và đường kính lỗ rỗng của biochar, chitosan và chitosan - biochar

	Chitosan	Biochar	Chitosan – biochar
Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	9,85	115,6	108,0
Thể tích lỗ rỗng (cm^3/g)	0,011	0,134	0,121
Đường kính lỗ rỗng (nm)	2,30	2,26	2,34

Diện tích bề mặt riêng của chitosan là $9,85 m^2/g$, thấp hơn rất nhiều so với diện tích bề mặt riêng của biochar là $115,6 m^2/g$, và chitosan–biochar là $108,0 m^2/g$. Trong nghiên cứu trước đây của Alakhras et al. (2022) cũng cho thấy chitosan thương mại (deacetyl $\geq 85\%$) cũng có diện tích bề mặt riêng thấp ($6,90 m^2/g$). Chitosan là vật liệu polysaccharid mạch thẳng tự nhiên, có khối lượng phân tử lớn, độ xốp thấp dẫn đến diện tích bề mặt riêng thấp (Zhou et al., 2013).

Kết quả được trình bày ở Bảng 2 cũng cho thấy rằng sau khi biến tính với chitosan thì vật liệu chitosan-biochar có diện tích bề mặt riêng là $108,0 m^2/g$, thấp hơn so với giá trị diện tích bề mặt riêng của biochar với $115,6 m^2/g$. Biochar biến tính chitosan được sản xuất từ các nguyên liệu thô khác cũng có diện tích bề mặt thấp hơn so với than sinh học không biến tính (Do et al., 2016; Burk et al., 2020). Việc giảm diện tích bề mặt của biochar sau

khí được biến tính bằng chitosan có thể do các nguyên tử chitosan được xen kẽ vào trong chất nền biochar và lấp đầy những lỗ rỗng có kích thước lớn hoặc cũng có thể là do sự thay đổi thành phần hóa học của bề mặt biochar khiến phân tử N_2 có ái lực hấp phụ bề mặt kém hơn (Do et al., 2016; Burk et al., 2020). Bên cạnh việc giảm diện tích bề mặt thì lớp phủ chitosan cũng làm giảm thể tích lỗ rỗng, có thể thấy thể tích lỗ rỗng của biochar bằng 0,134 cm^3/g ; trong khi đó thể tích lỗ rỗng của chitosan – biochar giảm xuống đến 0,121 cm^3/g . Kết quả này phù hợp với nghiên cứu trước đây (Nguyen, 1998), trong nghiên cứu của các tác giả này cho thấy sau khi biochar được phủ chitosan thì có sự giảm đáng kể diện tích bề mặt BET từ 34,1 m^2/g xuống 4,61 m^2/g và thể tích lỗ rỗng cũng giảm từ 0,067 cm^3/g xuống 0,00076 cm^3/g . Điều này được giải thích là do sự lắng đọng của chitosan trong cấu trúc lỗ rỗng của biochar dẫn đến sự bít tắc một phần nào lỗ rỗng, dẫn đến thể tích lỗ rỗng trên bề mặt vật liệu chitosan-biochar giảm.



Hình 3. Đường cong phân bố lỗ rỗng của chitosan, biochar và chitosan – biochar

Kết quả phân tích ở Hình 3 cho thấy, cả 3 vật liệu đều chiếm phần lớn là mao quản trung bình với đường kính lỗ rỗng nằm trong khoảng 2 – 4 nm. Điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích đường cong hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của chitosan, biochar và chitosan–biochar (Hình 3). Tỷ lệ chiếm chỗ của các loại mao quản được liệt kê trong Bảng 3, trong đó tỷ lệ mao quản trung bình chiếm trên vật liệu biochar biến tính chitosan (chiếm 87,73%) cao hơn so với chitosan (84,31%) và biochar riêng lẻ (86,76%). Vật liệu có mao quản trung bình là vật liệu quan trọng ứng dụng trong hấp phụ và xúc tác do có tính chọn lọc cao, thích hợp cho hấp phụ, chuyển hoá các phân tử cồng kềnh và có kích thước lớn (Vafakish & Wilson, 2019). Do đó, vật liệu chitosan – biochar có nhiều mao quản trung bình hơn vật liệu chitosan và biochar riêng lẻ nên nó cho phép

các phân tử có kích thước lớn khuếch tán và chuyển hoá qua mao quản nhiều hơn, làm cho lượng chất ô nhiễm bị giữ lại trên vật liệu nhiều hơn.

Bảng 3. Tỷ lệ các loại mao quản trên chitosan, biochar và chitosan – biochar

Loại mao quản	Tỷ lệ (%)		
	Chitosan	Biochar	Chitosan – biochar
Vi mao quản (d < 2 nm)	13,21	15,69	12,27
Mao quản trung bình (d ≥ 2nm và d < 50nm)	86,76	84,31	87,73
Mao quản lớn (d ≥ 50 nm)	0,0308	0,0019	0,0037

Ghi chú: d: đường kính mao quản

3.2. Ảnh SEM

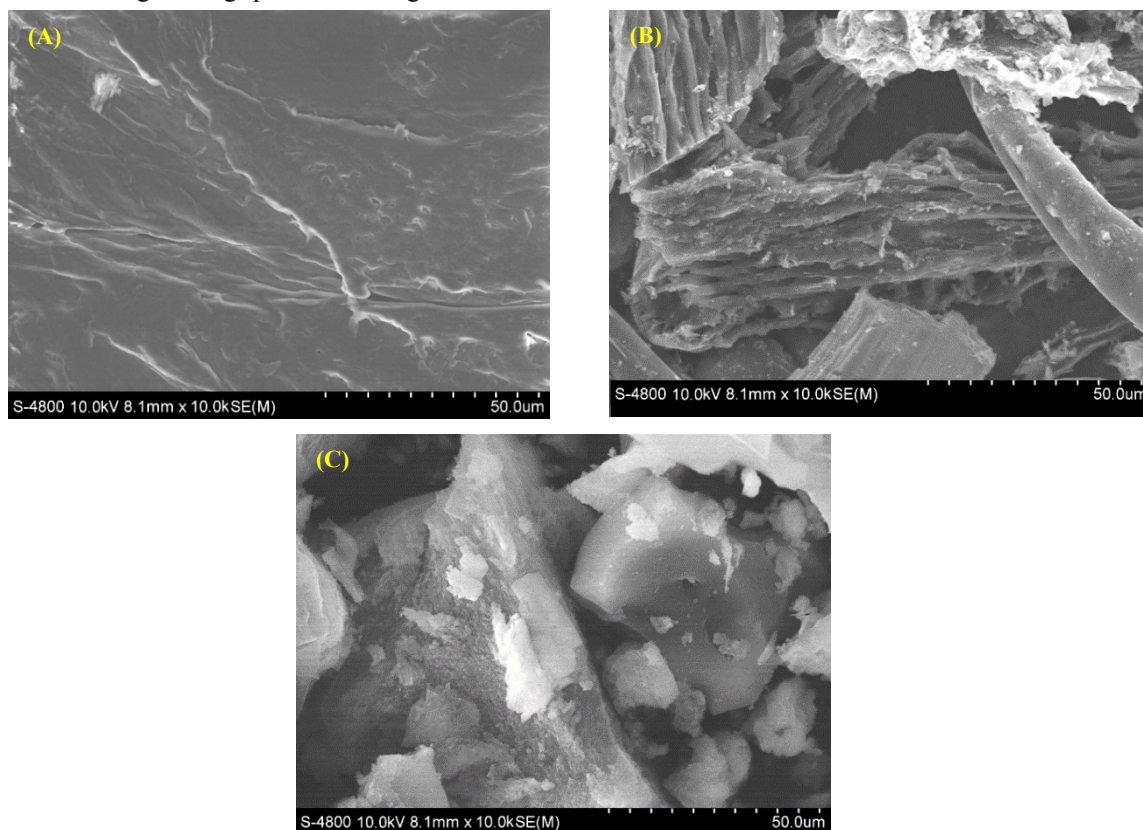
Kết quả phân tích bề mặt các loại vật liệu bằng ảnh SEM được đánh giá qua Hình 4, ở cùng ở độ phóng đại x10.000.

Trong đó, Hình 4A là bề mặt vật liệu của chitosan, có thể quan sát thấy rằng vật liệu chitosan chiết suất từ vỏ tôm có hình thái bề mặt nhẵn và đồng nhất, đồng thời trên bề mặt có rất ít khe hở hay rất ít lỗ xốp được phát triển. Hình ảnh quan sát này tương đồng với các nghiên cứu trước đây (Zhou et al., 2013; Do et al., 2019), chứng tỏ vật liệu chitosan có diện tích bề mặt riêng thấp và điều này có thể làm hạn chế quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm của vật liệu qua cơ chế lấp đầy lỗ rỗng. Với vật liệu biochar từ trấu (Hình 4B) có cấu trúc lỗ xốp khá phát triển, hình thành các mao quản nằm song song và xếp sát nhau với đường kính các mao quản khác nhau. Cấu trúc lỗ xốp bề mặt này được hình thành từ bản chất nguyên liệu sinh khối ban đầu là trấu có chứa một lượng nhất định hemixenluloza, xenluloza và lignin. Theo nghiên cứu trước đây, sinh khối trấu (từ giống lúa IR50404) có chứa 74,4% holoxenluloza (bao gồm xenluloza và hemixenluloza) và 39,5% lignin (Ray et al., 2020). Trên lý thuyết, khi nhiệt độ nhiệt phân tăng từ 300 đến 500°C, một lượng lớn chất bay hơi trong sinh khối trấu, chẳng hạn như C_nH_{2n} , CO và CO_2 , có thể được bốc hơi thoát ra, đồng thời kết hợp với quá trình phân hủy các thành phần (tức là hemixenluloza, xenluloza và lignin) trong sinh khối trấu khi nhiệt phân ở nhiệt độ cao 500°C, gây ra sự hình thành các lỗ rỗng trên bề mặt và bên trong các hạt biochar trấu (Ray et al., 2020). Do đó, cấu trúc lỗ xốp của biochar hình thành là do các hợp chất sinh học như hemixenluloza, xenluloza và lignin được phân hủy trong quá trình than hóa vật liệu trấu. Kết

quả SEM trong nghiên cứu này tương tự như các ảnh SEM của các nghiên cứu về biochar sản xuất từ trấu khác (Do et al., 2016; Xiang et al., 2021; Huang et al., 2022).

Với vật liệu biochar biến tính chitosan (Hình 4C), bề mặt vật liệu cho thấy cấu trúc lỗ xốp của biochar ban đầu đã bị thay đổi phần nào và bề mặt gồ ghề hơn. Ngoài ra, việc ghép đôi 2 vật liệu làm cho số lượng lỗ rỗng quan sát được giảm đi, điều

này đã làm cho diện tích bề mặt của vật liệu biến tính cũng giảm tương ứng như đã trình bày trên Bảng 3. Ngoài ra, các điểm khoanh tròn trên các lỗ rỗng cũng chứng minh rằng các phân tử chitosan có thể lắng đọng trên các lỗ rỗng của biochar, dẫn đến sự che lấp một phần nào lỗ rỗng. Kết quả phân tích ảnh SEM này tương đồng với các vật liệu chitosan – biochar từ tre hay từ các loại sinh khối khác (Ahmed et al., 2016).



Hình 4. Ảnh SEM của chitosan (A), biochar (B) và chitosan - biochar (C)

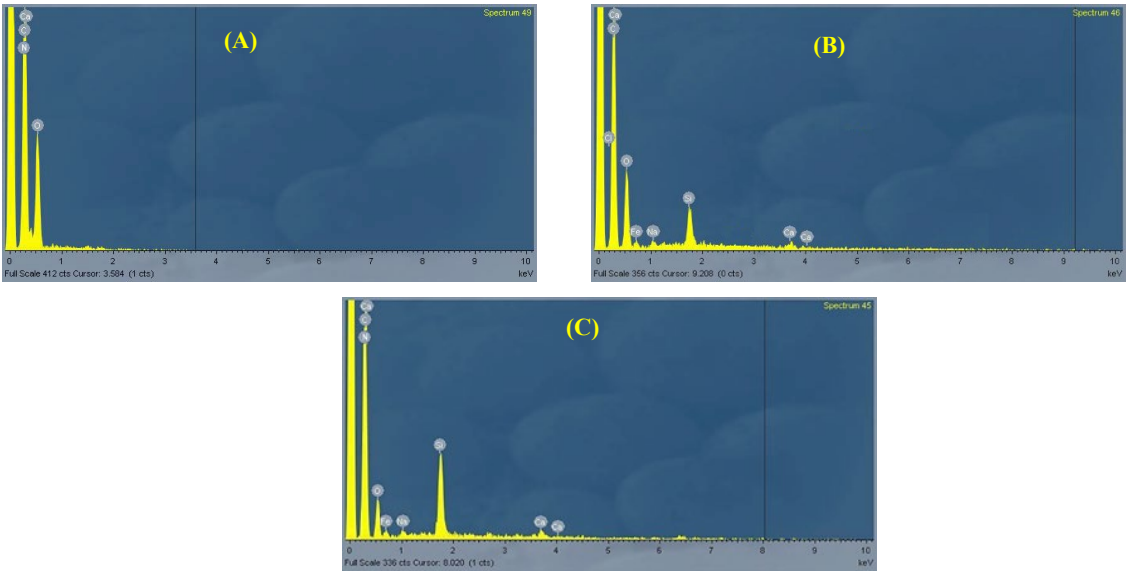
3.3. Phổ EDX

Thành phần nguyên tố trên bề mặt vật liệu được phân tích bằng kỹ thuật EDX, một kỹ thuật thường được sử dụng để phân tích thành phần nguyên tố của các chất hấp phụ có nguồn gốc sinh học.

Đối với chitosan, phổ EDX ở Hình 5A cho thấy chitosan có chứa C, O, N và Ca. Thêm vào đó, 2 nguyên tố C và O được thể hiện ở đỉnh cao nhất trong phổ EDX trong khi nguyên tố N và Ca ở đỉnh tương đối thấp (Olafadehan et al., 2021). Phổ EDX ở Hình 5B cho thấy biochar chứa chủ yếu ba nguyên tố chính C, O, Si từ khung cacbon của vật liệu biochar, các nguyên tố này được xác định là các nguyên tố phổ biến tồn tại trong biochar có nguồn

gốc từ sinh khối trấu (Nguyen et al., 2018). Trong khi đó thì vật liệu chitosan – biochar trên phổ EDX có sự xuất hiện thêm nguyên tố N, bên cạnh các nguyên tố cũ (như C, O, Si) tồn tại trên biochar từ sinh khối trấu (Hình 5C).

Tỷ lệ chiếm của từng nguyên tố được tóm tắt trên Bảng 4. Trong đó, tỷ lệ của hai nguyên tố chính C và O trên bề mặt chitosan lần lượt là 50,07% và 45,23%, bên cạnh đó thì Ca và N chiếm tỷ lệ thấp hơn, lần lượt 2,07% và 2,63%. So với chitosan thì vật liệu biochar từ trấu có tỷ lệ C cao hơn với 56,73% nhưng lại thấp hơn ở tỷ lệ O với 26,02%. Bên cạnh đó thì nguyên tố Si chiếm 14,59%, cùng với sự có mặt của một số nguyên tố khác như Ca (1,12%), Fe (0,65%), Na (0,75%) và C (0,14%).



Hình 5. Phổ EDX của chitosan (A), biochar (B) và chitosan–biochar (C)

Bảng 4. Tỷ lệ các nguyên tố xuất hiện trên phổ EDX của các loại vật liệu

Nguyên tố	Vật liệu		
	Chitosan	Biochar	Chitosan-biochar
Các nguyên tố chính	C (50,07%)	C (56,73%)	C (50,05%)
	O (45,23%)	O (26,02%)	O (29,16%)
		Si (14,59%)	Si (14,25%)
Các nguyên tố phụ		Ca (1,12%)	Ca (2,39%)
	Ca (2,07%)	Na (0,75%)	N (2,89%)
	N (2,63%)	Fe (0,65%)	Na (0,67%)
		Cl (0,14%)	Fe (0,59%)

Bảng 4 cũng cho thấy, việc biến tính biochar bởi chitosan đã làm cho tỷ lệ C và O giảm xuống so với biochar, với tỷ lệ C giảm xuống còn 50,05%; trong khi đó thì tỷ lệ O lại tăng đến 29,16%. Ngoài ra, có xuất hiện thêm hàm lượng N với tỷ lệ là 2,89% (Bảng 4). Điều này chứng tỏ rằng quá trình kết hợp chitosan với biochar đã làm xuất hiện thêm các nhóm chức –NH₂ và –OH lên bề mặt biochar ban đầu. Theo định nghĩa, chitosan là một polysaccharit mạch thẳng, cấu thành bởi các phân tử D-glucosamine (đơn vị đã deacetyl hóa) và N-acetyl-D-Glucosamine (đơn vị chứa nhóm acetyl) liên kết với nhau tại vị trí β-(1-4) (Islam et al., 2011). Mỗi đơn vị D-glucosamine chứa một nhóm amino (–NH₂) tự do, do đó có thể kết luận rằng sự xuất hiện của nhóm amino (–NH₂) trên bề mặt vật liệu biochar là do chitosan thêm vào.

Kết quả nghiên cứu này tương đồng với các nghiên cứu trước đó về chitosan – biochar. Ví dụ, vật liệu chitosan – biochar trong nghiên cứu trước đây cũng quan sát thấy có sự xuất hiện của hàm

lượng N với khoảng 4,6% khối lượng và có sự xuất hiện của nhóm chức –NH₂ trên vật liệu chitosan – biochar (Dewage et al., 2018). Biochar từ vỏ khoai mì biến tính bằng chitosan cũng xuất hiện hàm lượng N với khoảng 2,51% (Do et al., 2016). Tóm lại, kết quả phân tích EDX có thể gián tiếp chứng minh rằng chitosan đã được liên kết thành công với vật liệu biochar ban đầu.

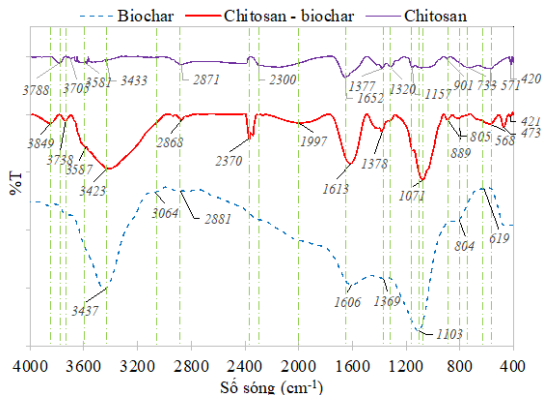
3.4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Trong nghiên cứu này, phổ FTIR của các mẫu vật liệu chitosan, biochar và chitosan biochar được thực hiện bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR-PerkinElmer Spectrum 10.5.2, Anh), sử dụng bột nền KBr. Phân tích phổ FTIR được vận hành ở độ phân giải 4 cm⁻¹ trong vùng 400 – 4000 cm⁻¹ với tổng số 64 lần quét. Phổ FTIR nền của không khí được thu thập trước khi thu thập phổ FTIR mẫu.

Việc phân tích phổ FTIR của từng vật liệu riêng lẻ và vật liệu tổ hợp chitosan – biochar có thể làm cơ sở để chứng minh được rằng việc biến tính

biochar bằng chitosan làm tăng các nhóm chức trên bề mặt vật liệu, do đó làm tăng khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm.

Các đỉnh FTIR thu được của chitosan, biochar, và chitosan – biochar được ghi nhận trong Hình 6.



Hình 6. Phổ FTIR của chitosan, biochar và chitosan – biochar

Phổ FTIR của chitosan được quan sát cho thấy rằng ở đỉnh 3788 cm^{-1} và 3705 cm^{-1} đặc trưng cho dao động đối xứng của liên kết N–H, một đỉnh ở 3433 cm^{-1} thể hiện –OH kéo dài và chồng lấp với dao động kéo dài của nhóm –NH (Wang & Wang, 2011; Suneeta et al., 2015). Dải yếu ở 2817 cm^{-1} là do dao động kéo dài của nhóm –CH và –CH₂ của chitosan (Wang & Wang, 2011; Suneeta et al., 2015). Dao động xung quanh đỉnh 1652 cm^{-1} là do dao động uốn cong của nhóm –NH trên chitosan (Mohammed et al., 2013; Suneeta et al., 2015). Dao động uốn đối xứng C–H trong –CHOH– xuất hiện ở đỉnh 1377 cm^{-1} (Huang et al., 2013). Dao động được tìm thấy ở đỉnh 1157 cm^{-1} là dao động kéo dài của nhóm C–O (Kandile et al., 2014).

Trong phổ FTIR của biochar, dải hấp thụ rộng và mạnh được ghi nhận ở đỉnh 3437 cm^{-1} liên quan đến dao động giãn –OH (Do & Nguyen, 2022), chứng tỏ có sự tồn tại của nhóm hydroxyl trên bề mặt biochar. Dao động tại đỉnh 2881 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C–H của hợp chất béo. Một số dải hấp thụ xung quanh đỉnh 1606 cm^{-1} đại diện cho sự có mặt của liên kết C=C của hợp chất thơm (Xiang et al., 2021) và tại đỉnh 1103 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị của liên kết C–O–C của este, ete và các nhóm phenol (Islam et al., 2021). Một số dải hấp thụ xuất hiện ở các đỉnh 804 cm^{-1} và 465 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài và dao động uốn cong của liên kết Si–O–Si (Wang et al., 2018).

Phổ FTIR của vật liệu chitosan– biochar được quan sát cho thấy ngoài các nhóm chức xuất hiện như trên phổ FTIR của biochar thì phổ còn có xuất hiện thêm các nhóm chức mới, chủ yếu liên quan đến dao động của nhóm N–H và C–N của nhóm amino trong chitosan. Cụ thể, trong phổ FT-IR của chitosan–biochar, các đỉnh tại 3849 cm^{-1} và 3738 cm^{-1} đặc trưng cho dao động đối xứng của liên kết N–H; dải hấp thụ xung quanh đỉnh 2868 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài C–H (lai hóa sp³) của vòng carbohydrate (Dewage et al., 2018); các dao động uốn N–H xuất hiện ở đỉnh 2370 cm^{-1} (Do et al., 2016); dải amide II (dao động kéo giãn N–H) xuất hiện ở đỉnh 1613 cm^{-1} , dải amide III (dao động kéo giãn C–N hoặc N–H) xuất hiện ở đỉnh xung quanh 1378 cm^{-1} (Do et al., 2016; Dewage et al., 2018). Tóm lại, sự xuất hiện một loạt các dải hấp thụ tại các đỉnh đặc trưng cho sự xuất hiện của liên kết C–N hoặc N–H trên bề mặt chitosan - biochar, đây chính là dấu hiệu cho thấy sự xuất hiện của nhóm NH₂ trong chitosan trên vật liệu chitosan–biochar.

Từ kết quả phổ FTIR ở Hình 6 cho thấy có sự khác biệt rõ rệt giữa các tín hiệu của các đỉnh phổ, trên đỉnh phổ của chitosan xuất hiện dao động trong khoảng $2700 - 2250\text{ cm}^{-1}$ là dao động uốn cong của liên kết –NH với cường độ dao động thấp, trên đỉnh phổ của biochar không có tín hiệu của dao động này. Tuy nhiên, trên đỉnh phổ của chitosan – biochar thì dao động xuất hiện với cường độ cao và đỉnh nhọn khác biệt hơn. Bên cạnh đó, dải dao động mạnh xuất hiện từ 1360 cm^{-1} đến 1080 cm^{-1} trên phổ của chitosan–biochar là dao động hoá trị liên kết C–N hoặc N–H của Amid III, trên phổ của chitosan cho thấy có tín hiệu yếu trong khoảng này là đại diện cho dao động biến dạng của liên kết C–H và đỉnh phổ của biochar thì tín hiệu không rõ rệt.

Các đỉnh xuất hiện chủ yếu và các định danh nhóm chức hiện diện trên từng loại vật liệu được tổng hợp trong Bảng 5.

Kết quả phân tích FTIR trong nghiên cứu này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây khi biochar từ tre được sử dụng để biến tính với chitosan (Huang et al., 2022). Kết quả phổ FTIR của vật liệu chitosan-biochar thu được cho thấy hàm lượng của các nhóm chức chứa oxy chính như C–O, –COOH, C=O và –OH tăng lên đáng kể trong quá trình điều chế chitosan – biochar. Về mặt lý thuyết, khi bề mặt vật liệu có chứa nhiều nhóm chức chứa oxy thì có thể làm thay đổi pH_{pzc} của vật liệu, từ đó có thể giúp tăng cường khả năng hấp phụ các cation trong môi trường của vật liệu (Ray et al., 2020).

Bảng 5. Danh sách các đỉnh FTIR quan sát được trên bề mặt vật liệu chitosan, biochar và chitosan–biochar

STT	Nhóm chức	Loại dao động	Vùng tần số hấp thụ (cm^{-1})	Tài liệu tham khảo
1.	N–H	Dao động hóa trị đối xứng	3700 - 3800	(Dewage et al., 2018)
2.	O–H	Dao động hoá trị	3600 - 3200	(Do & Nguyen, 2022)
3.	C–H (béo)	Dao động hoá trị	3000 - 2850	(Xiang et al., 2021) (Dewage et al., 2018)
4.	C–H	Dao động biến dạng	1480 - 1350	(Huang et al., 2013)
5.	N–H	Dao động uốn cong	2700 - 2250	(Do et al., 2016)
6.	N–H (Amid II)	Dao động kéo dài	1640-1550	(Do et al., 2016)
7.	C=C (thơm)	Dao động hoá trị	1600 - 1650	(Xiang et al., 2021)
8.	N–H (Amine)	Dao động biến dạng	1600	(Suneeta et al., 2015; Mohammed et al., 2013)
9.	C–O–C	Dao động hoá trị	1150 - 1050	(Islam et al., 2021; Kandile et al., 2014)
10.	C–N hoặc N–H (Amid III)	Dao động hoá trị	1360 - 1080	(Dewage et al., 2018; Do et al., 2016)
11.	Si–O–Si	Dao động kéo dài Dao động uốn cong	900 - 800 <650	(Wang et al., 2018) (Wang et al., 2018)

Trong nghiên cứu, biochar từ dăm gỗ thông ở 425°C được sử dụng để biến tính với chitosan thương mại, kết quả FTIR cũng chứng tỏ rằng bề mặt biochar sau khi biến tính cũng xuất hiện thêm các nhóm chức amin và amid từ chitosan, bên cạnh các nhóm chức từ biochar ban đầu như nhóm O–H và cacbonyl (Dewage et al., 2018).

Tóm lại, trên bề mặt vật liệu chitosan bao gồm các liên kết chính C–H và N–H khi kết hợp với biochar (gồm các liên kết –OH, C–H, C–O–C) thì trên bề mặt vật liệu chitosan–biochar cho thấy ngoài sự hiện diện của các liên kết trên từng vật liệu đơn lẻ thì còn có sự xuất hiện của liên kết mới (liên kết C–N). Điều này chứng minh rằng biochar sau khi được biến tính bằng chitosan thì số lượng nhóm chức bề mặt tăng lên, điều này có thể làm tăng khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm trong nước thải.

Để đánh giá tiềm năng ứng dụng thực tiễn của vật liệu tổ hợp chitosan – biochar, khả năng xử lý chất ô nhiễm được đánh giá bước đầu qua thí nghiệm, cụ thể là màu hữu cơ Metyl Orange (MO) đã được thực hiện và kết quả được trình bày ở phần 3.6.

3.5. Thí nghiệm hấp phụ MO bằng chitosan – biochar

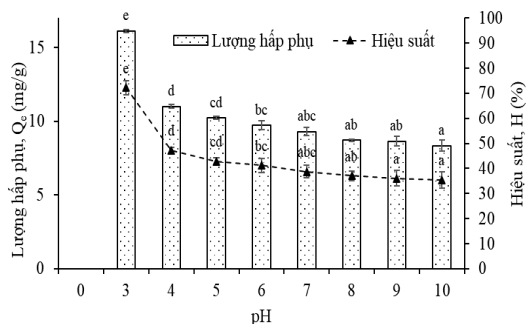
3.5.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MO

pH ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hấp phụ do tác động đến điện tích bề mặt và độ hòa tan của chất hấp phụ (Munagapati et al., 2019). Thí nghiệm khảo

sát trong khoảng pH 3–10 ở $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ với 0,20 g chitosan–biochar, thời gian tiếp xúc 240 phút và nồng độ MO ban đầu 50 mg/L.

Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ MO của chitosan–biochar giảm rõ rệt khi pH tăng. Cụ thể, lượng MO hấp phụ giảm từ 16,13 mg/g (hiệu suất 72,30%) ở pH=3 xuống còn 8,35 mg/g (35,48%) ở pH=10. Điều này cho thấy pH=3 là điều kiện tối ưu, với sự khác biệt có ý nghĩa thống kê so với các pH còn lại ($\alpha < 0,05$), và được chọn cho thí nghiệm khảo sát khối lượng tiếp theo.

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ có thể được giải thích bằng cách sử dụng điểm không điện tích (pH_{pzc}), độ pH mà tại đó bề mặt của chất hấp phụ mang một lượng điện tích âm và dương bằng nhau. Trong nghiên cứu này, pH_{pzc} của chitosan – biochar được xác định theo phương pháp của Hafshejani et al. (2016) và Tangsir et al. (2016), giá trị thu được là 7,26. Theo lý thuyết, khi $\text{pH} < 7,26$ (tức là hoạt độ H^+ cao trong dung dịch), các điện tích bề mặt chitosan – biochar tích điện dương nhiều hơn do sự proton hóa của nhóm hydroxyl –OH. Trong trường hợp này, lực hút tĩnh điện mạnh hơn giữa hydro (H^+) với MO^- có thể xảy ra; do đó, lượng MO được hấp phụ bởi chitosan – biochar trong môi trường axit đã tăng lên. Bên cạnh đó, nhóm – NH_2 trong chitosan cũng có thể nhận một proton từ một ion hydronium ($-\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$) (Zhou et al., 2013). Do đó, lực hút tĩnh điện giữa NH_3^+ và MO^- có thể dễ dàng xảy ra, làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu (Hình 7).

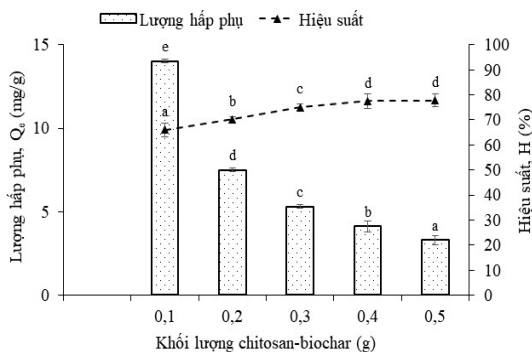


Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MO của chitosan – biochar

Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n=3$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c, d) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $\alpha=5\%$.

3.5.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu chitosan-biochar đến khả năng hấp phụ MO

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ được thực hiện tại pH ≈ 3 , thời gian tiếp xúc 120 phút, nồng độ MO 50 mg/L và tốc độ lắc 60 vòng/phút, với các liều 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 và 0,50 g.



Hình 8. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu chitosan – biochar đến khả năng hấp phụ MO

Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n=3$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c, d) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $\alpha=5\%$.

Kết quả ở Hình 8 cho thấy hiệu suất hấp phụ MO tăng từ 66,04% lên 77,76% khi khối lượng chitosan–biochar tăng từ 0,1 g đến 0,5 g, với sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các mức 0,1 g; 0,2 g; 0,3 g ($\alpha<0,05$). Việc tăng khối lượng vật liệu làm gia tăng số lượng vị trí hấp phụ, từ đó tăng liên kết với ion MO^- và nâng cao hiệu suất. Như vậy, hiệu suất hấp phụ tỷ lệ thuận với lượng vật liệu sử dụng, phù

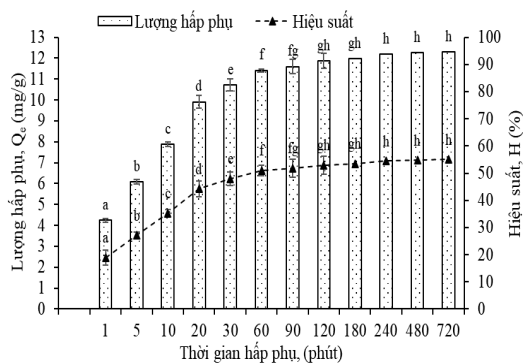
hợp với các nghiên cứu trước đó (Rattanapan et al., 2017).

Ngược lại, lượng MO bị hấp phụ trên 1 g vật liệu chitosan – biochar có xu hướng giảm khi tăng khối lượng vật liệu từ 0,1 g đến 0,5 g. Nghiệm thức 0,1 g có lượng hấp phụ MO cao nhất đạt 14,03 mg/g và nghiệm thức 0,5 g có lượng hấp phụ MO thấp nhất là 3,30 g, khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các khối lượng ($\alpha<0,05$). Điều này cho thấy, khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ thì sự cạnh tranh của ion MO lên các lỗ rỗng trên bề mặt vật liệu cũng tăng và tăng sự va chạm giữa các hạt làm giảm lượng hấp phụ của vật liệu. Đây là kết quả của sự cạnh tranh giữa các ion để liên kết với các tâm hấp phụ có sẵn của chất hấp phụ.

Kết quả Hình 8 cho thấy mẫu 0,1 g có lượng hấp phụ cao nhất (14,03 mg/g) nhưng hiệu suất thấp (66,04%), trong khi mẫu 0,5 g đạt hiệu suất cao nhất (77,76%) nhưng lượng hấp phụ thấp (3,30 mg/g). Do đó, nghiệm thức 0,2 g được chọn vì có sự cân bằng giữa hiệu suất (70,16%) và lượng hấp phụ (7,5 mg/g), phù hợp cho thí nghiệm tiếp theo.

3.5.3. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MO

Ngoài pH và khối lượng vật liệu, thời gian hấp phụ cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MO. Thí nghiệm được thực hiện với chitosan–biochar (0,2 g) ở pH ~ 3 trong các khoảng thời gian từ 1 đến 720 phút..



Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ MO của chitosan – biochar

Ghi chú: Số liệu được trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n=3$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c, d) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $\alpha=5\%$.

Kết quả (Hình 9) cho thấy lượng và hiệu suất hấp phụ MO của chitosan–biochar tăng dần theo thời gian. Trong 20 phút đầu, tốc độ hấp phụ tăng nhanh, sau đó chậm lại. Cụ thể, từ 1 đến 720 phút, dung

lượng hấp phụ tăng từ 4,24 mg/g lên 12,31 mg/g; hiệu suất tăng từ 18,93% lên 54,99%. Phân tích thống kê cho thấy sau 120 phút, tốc độ tăng hấp phụ chậm lại và không có sự khác biệt đáng kể so với các nghiệm thức tại 180, 240, 480 và 720 phút ($\alpha > 0,05$). Tuy nhiên, tại 240 phút, quá trình hấp phụ bắt đầu bão hòa và có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê so với các thời điểm 480 và 720 phút ($\alpha < 0,05$).

Quá trình hấp phụ MO bằng vật liệu chitosan–biochar đạt trạng thái cân bằng sau 240 phút, với dung lượng hấp phụ 12,20 mg/g và hiệu suất 54,51%. Ở giai đoạn đầu, do còn nhiều vị trí hấp phụ trống trên bề mặt vật liệu, tốc độ hấp phụ diễn ra nhanh. Tuy nhiên, khi các lỗ rỗng dần bị lấp đầy, tốc độ hấp phụ giảm và tiến dần đến trạng thái cân bằng. Do đó, thời gian 240 phút được xác định là phù hợp cho quá trình hấp phụ MO bằng vật liệu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., & Chen, M. (2016). Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource technology*, 214, 836-851. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.057>
- Alakhras, F., Ouachtak, H., Alhajri, E., Rehman, R., Al-Mazaideh, G., Anastopoulos, I., & Lima, E. C. (2022). Adsorptive removal of cationic rhodamine B dye from aqueous solutions using chitosan-derived schiff base. *Separation Science and Technology*, 57(4), 542-554. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1931326>
- Baskar, G., Kalavathy, G., Aiswarya, R., & Selvakumari, I. A. (2019). Advances in bio-oil extraction from nonedible oil seeds and algal biomass. In *Advances in eco-fuels for a sustainable environment* (pp. 187-210). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102728-8.00007-3>
- Basu, P. (2018). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0.00007-8>
- Burk, G. A., Herath, A., Crisler, G. B., Bridges, D., Patel, S., Pittman Jr, C. U., & Mlsna, T. (2020). Cadmium and copper removal from aqueous solutions using chitosan-coated gasifier biochar. *Frontiers in Environmental Science*, 8, 541203. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.541203>
- Dewage, N. B., Fowler, R. E., Pittman, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2018). Lead (Pb²⁺) sorptive removal using chitosan-modified biochar: batch and fixed-bed studies. *RSC advances*, 8(45), 25368-25377. <https://doi.org/10.1039/C8RA04600J>
- Do, P. T., Ueda, T., Kose, R., Nguyen, L. X., Okayama, T., & Miyanishi, T. (2019). Properties and potential use of biochars from residues of two rice varieties, Japanese Koshihikari and Vietnamese IR50404. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21, 98-106. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0768-8>
- Dotto, G. L., Vieira, M. L., & Pinto, L. A. (2012). Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(19), 6862-6868. <https://doi.org/10.1021/ie2030757>
- Hafshejani, L. D., Hooshmand, A., Naseri, 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>
- Huang, A., Bai, W., Yang, S., Wang, Z., Wu, N., Zhang, Y., Ji, N., & Li, D. (2022). Adsorption Characteristics of Chitosan-Modified Bamboo Biochar in Cd (II) Contaminated Water. *Journal of Chemistry*, 2022(1), 6303252. <https://doi.org/10.1155/2022/6303252>

4. KẾT LUẬN

Hạt vật liệu composite chitosan–biochar đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp in-situ đơn giản. Kết quả phân tích EDX và FTIR xác nhận sự hiện diện của nguyên tố nitơ và các dao động liên kết –NH₂, cho thấy có tương tác giữa chitosan và biochar. Ảnh SEM cho thấy bề mặt vật liệu trở nên gồ ghề hơn và lỗ xốp giảm so với biochar nguyên bản, dẫn đến diện tích bề mặt giảm từ 115,59 m²/g xuống còn 107,97 m²/g.

Thí nghiệm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MO cho thấy điều kiện thích hợp là: pH ~ 3, thời gian hấp phụ 240 phút, liều lượng chất hấp phụ 0,2 g. Trong điều kiện này, hiệu suất hấp phụ đạt 79,13% và dung lượng hấp phụ đạt 18,67 mg/g.

Tóm lại, kết quả cho thấy chitosan ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc bề mặt và hiệu năng của biochar, từ đó tác động đến khả năng ứng dụng vật liệu trong xử lý chất ô nhiễm.

- Huang, R., Yang, B., & Liu, Q. (2013). Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions with protonated crosslinked chitosan. *Journal of applied polymer science*, 129(2), 908-915. <https://doi.org/10.1002/app.38685>
- Islam, M. M., Masum, S. M., Rahman, M. M., Molla, M. A. I., Shaikh, A., & Roy, S. (2011). Preparation of chitosan from shrimp shell and investigation of its properties. *International Journal of Basic & Applied Sciences*, 11(1), 77-80.
- Islam, T., Peng, C., Ali, I., Li, J., Khan, Z. M., Sultan, M., & Naz, I. (2021). Synthesis of rice husk-derived magnetic biochar through liquefaction to adsorb anionic and cationic dyes from aqueous solutions. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46, 233-246. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04537-z>
- Janu, R., Mrlik, V., Ribitsch, D., Hofman, J., Sedláček, P., Bielská, L., & Soja, G. (2021). Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. *Carbon Resources Conversion*, 4, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.003>
- Jiang, Y. H., Li, A. Y., Deng, H., Ye, C. H., Wu, Y. Q., Linmu, Y. D., & Hang, H. L. (2019). Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks. *Bioresource Technology*, 276, 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.079>
- Kandile, N. G., Razek, T. M., Al-Sabagh, A. M., & Khattab, M. M. (2014). Synthesis and evaluation of some amine compounds having surface active properties as H₂S scavenger. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23(3), 323-329. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.08.008>
- Kim, K. W., & Thomas, R. (2007). Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights. *Food chemistry*, 101(1), 308-313. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.038>
- Suneeta, K., Rath, P., Kumar, A. S. H., & Tiwari, T. (2015). Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method. *Environmental Technology & Innovation*, 3, 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.01.002>
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>
- Liu, D., Zhu, Y., Li, Z., Xiao, M., Jiang, C., Chen, M., & Chen, Y. (2017). Microfibrillar polysaccharide-derived biochars as sodium benzoate adsorbents. *ACS omega*, 2(6), 2959-2966. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00404>
- Nguyen, L. X., Phan, T. T. T., Le, M. C., & Do, P. T. M. (2022). Chitosan-modified biochar and unmodified biochar for methyl orange: Adsorption characteristics and mechanism exploration. *Toxics*, 10(9), 500. <https://doi.org/10.3390/toxics10090500>
- Mohammed, M. H., Williams, P. A., & Tverezovskaya, O. (2013). Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan. *Food hydrocolloids*, 31(2), 166-171. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.10.021>
- Mojiri, A., Andasht Kazeroon, R., & Gholami, A. (2019). Cross-linked magnetic chitosan/activated biochar for removal of emerging micropollutants from water: Optimization by the artificial neural network. *Water*, 11(3), 551. <https://doi.org/10.3390/w11030551>
- Munagapati, V. S., Wen, J.-C., Pan, C.-L., Gutha, Y., & Wen, J. -H. (2019). Enhanced adsorption performance of Reactive Red 120 azo dye from aqueous solution using quaternary amine modified orange peel powder. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 375-385. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.081>
- Nguyen, H. P. (1998). *Textbook of adsorption and catalysis on the surface of inorganic capillary materials*. In: Science and technology (in Vietnamese).
- Nguyen, L. X., Do, P. T., Nguyen, C. H., Kose, R., Okayama, T., Pham, T. N., Nguyen, P. D., & Miyanishi, T. (2018). Properties of Biochars prepared from local biomass in the Mekong Delta, Vietnam. *Bioresources*, 13(4), 7325-7344.
- Olafadehan, O. A., Amoo, K. O., Ajayi, T. O., & Bello, V. E. (2021). Extraction and characterization of chitin and chitosan from Callinectes amnicola and Penaeus notialis shell wastes. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, 12(1), 1-30. <https://doi.org/10.5897/JCEMS2020.0353>
- Do, P., Nguyen, L., & Miyanishi, T. (2019). Efficiency of dye adsorption by biochars produced from residues of two rice varieties, Japanese Koshihikari and Vietnamese IR50404. *Desalin. Water Treat*, 165, 333-351. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24496>
- Do, P. T. M., & Nguyen, L. X. (2022). Rice straw biochar and magnetic rice straw biochar for safranin O adsorption from aqueous solution. *Water*, 14(2), 186. <https://doi.org/10.3390/w14020186>
- Do, P. T. M., Miyanishi, T., Okayama, T., & Kose, R. (2016). Pore characteristics & adsorption

- capacities of biochars derived from rice residues as affected by variety and pyrolysis temperature. *The American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, 2(5), 179-189.
- Rattanapan, S., Srikram, J., & Kongsune, P. (2017). Adsorption of methyl orange on coffee grounds activated carbon. *Energy Procedia*, 138, 949-954.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.064>
- Ray, A., Banerjee, A., & Dubey, A. (2020). Characterization of biochars from various agricultural by-products using FTIR spectroscopy, SEM focused with image processing. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*, 13(4), 423-430.
<https://doi.org/10.30954/0974-1712.04.2020.6>
- Song, W., Gao, B., Xu, X., Wang, F., Xue, N., Sun, S., Song, W., & Jia, R. (2016). Adsorption of nitrate from aqueous solution by magnetic amine-crosslinked biopolymer based corn stalk and its chemical regeneration property. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 280-290.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.073>
- Tangsir, S., Hafshejani, L. D., Lähde, A., Maljanen, M., Hooshmand, A., Naseri, A. A., Moazed, H., Jokiniemi, J., & Bhatnagar, A. (2016). Water defluoridation using Al₂O₃ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis (FSP) method. *Chemical Engineering Journal*, 288, 198-206.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.097>
- Vafakish, B., & Wilson, L. D. (2019). Surface-Modified chitosan: An adsorption study of a “Tweezer-Like” biopolymer with fluorescein. *Surfaces*, 2(3), 468-484.
<https://doi.org/10.3390/surfaces2030035>
- Vigneshwaran, S., Sirajudheen, P., Nikitha, M., Ramkumar, K., & Meenakshi, S. (2021). Facile synthesis of sulfur-doped chitosan/biochar derived from tapioca peel for the removal of organic dyes: Isotherm, kinetics and mechanisms. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115303.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115303>
- Wang, J., & Wang, H. (2011). Preparation of soluble p-aminobenzoyl chitosan ester by Schiff's base and antibacterial activity of the derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(3), 523-529.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.01.016>
- Wang, Y., Xiao, X., & Chen, B. (2018). Biochar impacts on soil silicon dissolution kinetics and their interaction mechanisms. *Scientific Reports*, 8(1), 8040.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-26396-3>
- Xiang, J., Lin, Q., Yao, X., & Yin, G. (2021). Removal of Cd from aqueous solution by chitosan coated MgO-biochar and its in-situ remediation of Cd-contaminated soil. *Environmental Research*, 195, 110650.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110650>
- Xie, W., Xu, P., & Liu, Q. (2001). Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11(13), 1699-1701.
[https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(01\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(01)00285-2)
- Yang, J., Ma, T., Li, X., Tu, J., Dang, Z., & Yang, C. (2018). Removal of heavy metals and metalloids by amino-modified biochar supporting nanoscale zero-valent Iron. *Journal of environmental quality*, 47(5), 1196-1204.
<https://doi.org/10.2134/jeq2017.08.0320>
- Yi, Y., Tu, G., Zhao, D., Tsang, P. E., & Fang, Z. (2019). Biomass waste components significantly influence the removal of Cr (VI) using magnetic biochar derived from four types of feedstocks and steel pickling waste liquor. *Chemical Engineering Journal*, 360, 212-220.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.205>
- Yu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Qiu, Y., & Yin, D. (2018). Mg-Fe layered double hydroxide assembled on biochar derived from rice husk ash: facile synthesis and application in efficient removal of heavy metals. *Environmental science and pollution research*, 25, 24293-24304.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2500-6>
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A. R., Fang, J., Sun, Y., & Cao, X. (2013). Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical engineering journal*, 231, 512-518.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.036>