

Số: 910 /QĐ-ĐHKH

Thái Nguyên, ngày 11 tháng 6 năm 2023

QUYẾT ĐỊNH

Về việc duyệt triển khai thực hiện đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở
đợt 1 thực hiện từ năm 2023 của cán bộ, giảng viên

HIỆU TRƯỞNG TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

Căn cứ Quyết định số 1901/QĐ-TTg ngày 23/12/2008 của Thủ tướng Chính phủ về việc thành lập Trường Đại học Khoa học trực thuộc Đại học Thái Nguyên;

Căn cứ Nghị quyết số 30/NQ-HĐTTĐHKH ngày 29/3/2021 của Hội đồng trường Trường Đại học Khoa học về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Quyết định số 240/QĐ-ĐHKH ngày 30/3/2018 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học ban hành Quy định về công tác quản lý khoa học và công nghệ của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Quyết định số 722/QĐ-ĐHKH ngày 15/5/2023 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học về việc phê duyệt danh mục đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở đợt 1 đưa ra tuyển chọn thực hiện từ năm 2023;

Căn cứ Biên bản họp ngày 31/5/2023 của Hội đồng tuyển chọn thuyết minh đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở năm 2023;

Theo đề nghị của Viện trưởng Viện Khoa học và Công nghệ.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Duyệt triển khai 22 đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở đợt 1 thực hiện từ năm 2022 của cán bộ, giảng viên và kinh phí hỗ trợ cho mỗi đề tài (có danh sách kèm theo).

Điều 2. Quyết định có hiệu lực kể từ ngày ký.

Các ông (bà) Viện trưởng Viện KH&CN, Kế toán trưởng, Trưởng các đơn vị có liên quan và các cá nhân có tên trong danh sách tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /.

Nơi nhận:

- Như Điều 2 (t/h);
- BGH (b/c);
- QLVB;
- Lưu: VT, Viện KH&CN (03).



PGS.TS. Phạm Thế Chính

DANH MỤC ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ ĐỢT 1
THỰC HIỆN TỪ NĂM 2023

(Kèm theo Quyết định số 910/QĐ-ĐHKH ngày 01 tháng 6 năm 2023 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học)

STT	Tên đề tài, nhiệm vụ	Chủ nhiệm ĐT	Sản phẩm đề tài	Mã số	Tổng kinh phí (triệu đồng)	Kinh phí từ nguồn đơn vị chủ trì (triệu đồng)	Nguồn khác	Thời gian thực hiện	Ghi chú
1	Phương pháp lập mới giải một số bài toán chấp nhận tách với đa tập đầu ra trong không gian Hilbert	PGS.TS. Trương Minh Tuyền	- 01 bài báo ISI-Q1	CS2023-TN06-01	40,0	40,0	0	6/2023-5/2024	12 tháng
2	Tính tiêu hao của một số lớp hệ phương trình vi phân phân thứ và một số bài toán liên quan	TS. Nguyễn Thị Thanh Huyền	- 01 bài báo ISI-Q2	CS2023-TN06-02	30,0	30,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
3	Về một số bất biến của môđun hữu hạn sinh trên vành Noether địa phương	TS. Phạm Hồng Nam	- 01 bài báo ISI-Q2	CS2023-TN06-03	30,0	30,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
4	Nghiên cứu quá trình khôi phục phân bố nhiệt độ cho phương trình khuếch tán đa chiều.	TS. Trần Xuân Quý	- 01 bài báo ISI-Q1	CS2023-TN06-04	40,0	40,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
5	Nghiên cứu khả năng cố định kim loại nặng trong đất ô nhiễm bằng than sinh học điều chế từ phụ phẩm nông nghiệp	TS. Vương Trường Xuân	- 01 bài báo ISI-Q1	CS2023-TN06-05	40,0	40,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
6	Tổng hợp xanh vật liệu nano kim loại sử dụng dịch chiết thực vật, ứng dụng trong cảm biến màu và y sinh	TS. Khiếu Thị Tâm	- 01 bài báo ISI-Q1	CS2023-TN06-06	40,0	40,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng



STT	Tên đề tài, nhiệm vụ	Chủ nhiệm ĐT	Sản phẩm đề tài	Mã số	Tổng kinh phí (triệu đồng)	Kinh phí từ nguồn đơn vị chủ trì (triệu đồng)	Nguồn khác	Thời gian thực hiện	Ghi chú
14	Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của các cấu trúc nano bán dẫn - lưỡng kim loại nhằm làm cảm biến hóa học ứng dụng trong tán xạ Raman tăng cường bề mặt và xúc tác quang	PGS.TS. Vũ Xuân Hoà	- 01 bài báo ISI-Q2	CS2023-TN06-14	30,0	30,0	0	6/2023-5/2024	12 tháng
15	Nghiên cứu tổng hợp và hoạt tính chống ung thư của các dẫn xuất humulene-O-carbonyl oxime	ThS. Hoàng Thị Thanh	01 bài báo ISI- Q3	CS2023-TN06-15	20,0	20,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
16	Nghiên cứu tổng hợp vật liệu mới trên cơ sở CoFe_2O_4 ứng dụng xử lý môi trường	TS. Nguyễn Thị Hồng Hoa	- 01 bài báo ISI-Q1	CS2023-TN06-16	40,0	40,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
17	Chế tạo than sinh học sả bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường	ThS. Chu Thị Hồng Huyền	- 01 bài báo ISI-Q1	CS2023-TN06-17	40,0	40,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
18	Ứng dụng GIS và viễn thám xây dựng cơ sở dữ liệu địa lý phục vụ đề xuất các giải pháp sử dụng hợp lý tài nguyên và bảo vệ môi trường khu vực miền núi phía Bắc	PGS.TS. Kiều Quốc Lập	- 01 bài báo ISI-Q2	CS2023-TN06-18	30,0	30,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng

STT	Tên đề tài, nhiệm vụ	Chủ nhiệm ĐT	Sản phẩm đề tài	Mã số	Tổng kinh phí (triệu đồng)	Kinh phí từ nguồn đơn vị chủ trì (triệu đồng)	Nguồn khác	Thời gian thực hiện	Ghi chú
19	Vai trò của huyện Tràng Định, tỉnh Lạng Sơn trên tuyến hành lang Quốc lộ 4 trong cuộc kháng chiến chống thực dân Pháp, giai đoạn 1947 - 1950	TS. Đoàn Thị Yến	- 01 bài báo được HĐCDGSNN cho 1,0 điểm; '- 01 sách chuyên khảo phục vụ giảng dạy SĐH, Đại học ngành Lịch sử Đảng Cộng sản Việt Nam	CS2023-TN06-19	17,5	17,5	0	6/2023-5/2025	24 tháng
20	Nghiên cứu ảnh hưởng của Trí tuệ nhân tạo AI đối với hoạt động học tập của sinh viên tại Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên hiện nay.	ThS. Bùi Trọng Tài	- 01 bài báo Scopus '- 01 bài báo trong nước được HĐCDNN cho 1 điểm trở lên	CS2023-TN06-20	22,5	22,5	0	6/2023-5/2025	24 tháng
21	Đánh bộ tỉnh Thái Nguyên lãnh đạo thu hút đầu tư trực tiếp nước ngoài (FDI) của Hàn Quốc từ năm 2015 - 2023	TS. Nguyễn Minh Tuấn	- 01 bài báo Scopus '- 01 bài báo trong nước được HĐCDNN cho 1 điểm	CS2023-TN06-21	22,5	22,5	0	6/2023-5/2025	24 tháng
22	Sử dụng dữ liệu ảnh viễn thám đa thời gian đánh giá tình hình sinh trưởng cây chè tại một số vùng chè trọng điểm ở thành phố Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên	TS. Phan Phạm Chi Mai	- 01 bài báo ISI Q2	CS2023-TN06-22	30,0	30,0	0	6/2023-5/2025	24 tháng
Tổng cộng					752,5	752,5	0		

Danh mục gồm 22 đề tài./.

Số: 423 /QĐ-ĐHKH

Thái Nguyên, ngày 17 tháng 3 năm 2025

QUYẾT ĐỊNH

Về việc thành lập Hội đồng nghiệm thu
đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở, mã số: CS2023-TN06-17

HIỆU TRƯỞNG TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

Căn cứ Quyết định số 1901/QĐ-TTg ngày 23/12/2008 của Thủ tướng Chính phủ về việc thành lập Trường Đại học Khoa học trực thuộc Đại học Thái Nguyên;

Căn cứ Nghị quyết số 30/NQ-HĐTTĐHKH ngày 29/3/2021 của Hội đồng trường Trường Đại học Khoa học về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Quyết định số 464/QĐ-ĐHKH ngày 28/4/2022 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học ban hành Quy định về công tác quản lý khoa học và công nghệ của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Thuyết minh đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở “Chế tạo than sinh học sả bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường”, mã số: CS2023-TN06-17 do ThS. Chu Thị Hồng Huyền là chủ nhiệm đề tài;

Theo đề nghị của Viện trưởng Viện Khoa học và công nghệ.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng nghiệm thu đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở “Chế tạo than sinh học sả bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường”, mã số: CS2023-TN06-17. Chủ nhiệm đề tài: ThS. Chu Thị Hồng Huyền. Cơ quan chủ trì: Trường Đại học Khoa học (có danh sách kèm theo).

Điều 2. Hội đồng có nhiệm vụ đánh giá toàn diện việc thực hiện đề tài so với thuyết minh đề tài và xếp loại đề tài. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Các ông (bà) Viện trưởng Viện KH&CN, Trưởng các đơn vị có liên quan, ThS. Chu Thị Hồng Huyền và các cá nhân có tên trong danh sách tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /

Nơi nhận:

- Như Điều 3(t/h);
- BGH (b/c);
- QLVB;
- Lưu: VT, Viện KH&CN (6).

KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG



PGS.TS. Phạm Thế Chính



DANH SÁCH HỘI ĐỒNG NGHIỆM THU
ĐỀ TÀI KH&CN CẤP CƠ SỞ, MÃ SỐ: CS2023-TN06-17
(Kèm theo Quyết định số 423/QĐ-ĐHKH, ngày 17 tháng 3 năm 2025
của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học)

TT	Họ và tên	Cơ quan công tác	Chức danh trong HĐ
1	PGS.TS. Nguyễn Xuân Ca	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	Chủ tịch Hội đồng
2	TS. Nguyễn Thị Hồng Hoa	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	UV thư ký
3	PGS.TS. Văn Hữu Tập	Trung tâm Phát triển Công nghệ mới, Đại học Thái Nguyên	UV Phản biện
4	TS. Nguyễn Thị Đông	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	UV Phản biện
5	ThS. Nguyễn Thu Huyền	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	UV Hội đồng

Ấn định Hội đồng gồm 05 thành viên./.

Thư ký hành chính: ThS. Lô Thị Huế - Chuyên viên Viện Khoa học và Công nghệ.

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

CHẾ TẠO THAN SINH HỌC SẴ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT VÀ
ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

Mã số: CS2023-TN06-17

Chủ nhiệm đề tài: ThS. Chu Thị Hồng Huyền

Thái Nguyên, 03/2025

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

CHẾ TẠO THAN SINH HỌC SẴ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT VÀ
ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

Mã số: CS2023-TN06-17

Xác nhận của tổ chức chủ trì

(ký, họ tên, đóng dấu)

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ tên)

ThS. Chu Thị Hồng Huyền

Thái Nguyên, 2025

DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA ĐỀ TÀI VÀ ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

Stt	Họ và tên	Đơn vị công tác, lĩnh vực chuyên môn
1	ThS. Chu Thị Hồng Huyền	- Đơn vị: Khoa Tài nguyên và Môi trường, Trường ĐH Khoa học - Chuyên môn: Môi trường
2	TS. Trương Thị Thảo	- Đơn vị: Khoa Hoá học, Trường ĐH Khoa học - Chuyên môn: Hoá lý thuyết và Hoá lý

MỤC LỤC

1. MỞ ĐẦU.....	4
2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU.....	5
3. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU.....	5
4. CÁCH TIẾP CẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	5
5. TỔNG QUAN.....	6
5.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu vật liệu composite CFO-BFO	6
5.2. Tổng quan về tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong nước và phương pháp hấp phụ xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước	9
6. THỰC NGHIỆM.....	11
6.1. Hóa chất thiết bị.....	11
6.1.1. Hóa chất.....	11
6.1.2. Dụng cụ.....	11
6.2. Các nội dung thực nghiệm.....	12
6.2.1 Chế tạo vật liệu.....	12
6.2.2. Các Phương pháp nghiên cứu vật liệu.....	12
6.2.3. Phương pháp định lượng các ion kim loại nặng trong dung dịch.....	13
7. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.....	15
7.1. Các đặc trưng của vật liệu composite CFO-BFO.....	15
7.2. Nghiên cứu hấp phụ đơn ion.....	20
7.3. Nghiên cứu hấp phụ đồng thời nhiều ion kim loại nặng.....	23
8. KẾT LUẬN CHUNG.....	33
9. TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	34

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. Phổ XRD (a), FTIR (b), đường cong từ trễ $M(H)$ (c) và phổ EDX (d) của BFO, CFO và CB NCs.....	16
Hình 2. Ảnh SEM và TEM của BFO (a), CFO (b) và CB NCs (c).....	18
Hình 3. (a) Đường hấp phụ và khử hấp phụ đẳng nhiệt và (b) sự phân bố kích thước lỗ xốp sử dụng phương pháp BJH của CB55 NCs.....	19
Hình 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới khả năng hấp phụ (a) và pH dung dịch sau hấp phụ (b).....	20
Fig. 5. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) và Zn(II) trên bề mặt CB NCs (1.0 g/L).....	21
Fig. 6. Một số mô hình đường cong động học hấp phụ của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) và Zn(II) trên bề mặt CB NCs (1.0 g/L) tại 25°C và 40°C pH 5.....	22
Fig. 8. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đồng thời các ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) và Zn(II) trên bề mặt CB NCs (5.0 g/L).....	25
Bảng 1. Một số đại lượng hấp phụ đẳng nhiệt trong trường hợp hấp phụ đơn ion và hấp phụ đồng thời hỗn hợp 5 ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) bởi CB NCs.	25
Fig. 9. Một số mô hình đường cong động học hấp phụ của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đồng thời các ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) và Zn(II) trên bề mặt CB NCs (1,0 g/L hoặc 5,0 g/L) tại 25°C pH 5.....	27
Hình. 10. Đường cong động học bậc hai của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đồng thời các ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) bởi CB NCs 1 g/L tại pH 5, 25°C và 40°C.....	28
Hình 11. Khả năng tái sử dụng vật liệu CB NCs sau hấp phụ đồng thời các ion Pb (II), Zn (II), Cd (II), Co (II) and Cu (II).....	31

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. Danh mục các thiết bị sử dụng.....	11
Bảng 2. Các điều kiện đo độ hấp thụ quang xác định hàm lượng chì bằng phương pháp ICP.....	13
Bảng 3. Một số đại lượng hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của quá trình hấp phụ các ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) bởi CB NCs	25
Bảng 4. Đặc trưng nhiệt động học và động học hấp phụ các ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) trên bề mặt CB NCs.....	29

DANH MỤC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

Stt	Ký hiệu	Ý nghĩa
1	LDW	Bã chung cát tinh dầu sả
2	LH	Hydrochar sả
3	NCs	Nanocomposites
4	XRD	Nhiều xạ tia X
5	FTIR	Phổ hồng ngoại
6	EDS	Phổ hấp thụ tán xạ năng lượng
7	SEM	Kính hiển vi điện tử quét
8	Raman	
9	BET	Thuyết hấp phụ BET
10	T_R	Nhiệt độ phản ứng
11	t_R	Thời gian phản ứng
12	T_C	Nhiệt độ nung
13	C	Nồng độ dung dịch
14	$q_{(max/e)}$	Dung lượng hấp phụ (cực đại/cân bằng)

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC
THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung

- Tên đề tài: **Chế tạo than sinh học sả bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường.**

- Mã số: **CS2023-TN06-17**

- Chủ nhiệm: ThS. Chu Thị Hồng Huyền

- Tổ chức chủ trì: Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên

- Thời gian thực hiện: 06/2023 - 06/2025

2. Mục tiêu

- Chế tạo thành công than sinh học từ bã chung cất tinh dầu sả theo phương pháp thủy nhiệt và nghiên cứu các đặc trưng vật liệu.

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ độc lập và đồng thời các ion kim loại nặng như Cr (III), Zn (II), Ni(II) và Mn (II) của than sinh học sả.

3. Tính mới, tính sáng tạo

Bã chung cất tinh dầu sả lần đầu được nghiên cứu chế tạo thành than sinh học theo phương pháp thủy nhiệt, sản phẩm có hàm lượng C trong than và diện tích bề mặt riêng cao so với nhiều than sinh học từ các nguồn phụ phẩm nông nghiệp khác.

Lần đầu tiên hỗn hợp các kim loại Cr (III), Zn (II), Ni(II) và Mn (II) được nghiên cứu hấp phụ độc lập và đồng thời bằng Hydrochar (bã sả) cả khi hấp phụ đơn ion và hấp phụ đồng thời với hiệu suất cao và tuân theo mô hình động học Elovich, hấp phụ đơn ion tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich còn hấp phụ đồng thời các ion tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Sips mở rộng sửa đổi.

4. Kết quả nghiên cứu

Đề tài đã đạt được mục tiêu đề ra.

- Đã khảo sát các yếu tố: nhiệt độ, thời gian, tỷ lệ lỏng / rắn nguyên liệu thủy nhiệt, hoạt hóa bằng kiềm đặc ở nhiệt độ phòng tới sự hình thành than hydrochar bã sả. Từ đó chọn được điều kiện tối ưu chế tạo hydrochar bã sả với chất lượng tốt: 8g bã sả phân tán trong 50 mL nước cất tiến hành thủy nhiệt trong bình Teflon 100 mL thủy nhiệt ở 240°C trong 10 h, sau đó hoạt hóa bằng dung dịch kiềm KOH ở nhiệt

độ phòng 24 h. Mẫu thu được có tỷ lệ phần trăm nguyên tố Carbon đạt 84.4% (79% về khối lượng) với diện tích bề mặt riêng 32,66 m²/g, cấu trúc xốp của than vô định hình, xenllulose và graphen oxide với kích thước $1.5 \times 5 \mu\text{m}$, có nhiều nhóm chức như liên kết C=O, vòng thơm, nhóm O-H và ete C-O-C.

- Đã khảo sát khả năng hấp phụ các ion Cr(III), Ni(II), Zn(II), và Mn(II) khi chúng tồn tại độc lập hay đồng thời trong dung dịch, tuân theo thứ tự: Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Cr(III), chịu ảnh hưởng chính của chỉ số liên kết cộng hóa trị và điện tích ion, ảnh hưởng không nhiều bởi các cation kim loại nhẹ. Dung lượng hấp phụ cực đại khi hấp phụ đơn ion Cr(III), Ni(II), Zn(II), và Mn(II) lần lượt là 172, 161, 154 và 149 mg/g. Do cạnh tranh nên khi hấp phụ hỗn hợp dung lượng hấp phụ có sự giảm nhẹ.

- Sự hấp phụ đơn ion tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich, hấp phụ đồng thời hỗn hợp các ion đều tuân theo mô hình Mô hình đẳng nhiệt Sips mở rộng sửa đổi. Quá trình hấp phụ đều tự diễn biến, tuân theo mô hình động học Elovich. Bản chất hấp phụ gồm cả hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

5. Sản phẩm

5.1. Sản phẩm khoa học:

- Xuất bản 01 Bài báo quốc tế thuộc danh mục ISI (Q1): **Thi Thao Truong**, Truong Xuan Vuong, **Thi Hong Huyen Chu**, Thi Hong Tham Diep, Le Phuong Hoang, Honag Chinh Ta, Tien Duc Pham, 2024, Synthesis of novel hydrochar from lemongrass distillation waste and its application in individual and simultaneous adsorption of a mixture of heavy metal ions, Journal of Water Process Engineering, 71 (2025) 107402, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107402>.

5.2. Sản phẩm đào tạo:

- không.

6. Phương thức chuyển giao, địa chỉ ứng dụng, tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu:

- Khả năng áp dụng: Vật liệu hydrochar bã sả có tiềm năng ứng dụng tốt trong lĩnh vực xử lý môi trường.

- Phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu: cung cấp tài liệu tham khảo cho cơ quan quản lý chủ trì khoa học (Trường Đại học Khoa học).

Ngày 12 tháng 03 năm 2025

Chủ nhiệm đề tài

ThS. Chu Thị Hồng Huyền

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information

- Project title: Production of lemongrass biochar by hydrothermal method and application as an adsorbent material for environmental treatment.
- Code Number: **CS2023-TN06-17**
- Coordinator: Master. Chu Thi Hong Huyen
- Implementing institution: Thai Nguyen University of Science, Thai Nguyen University
- Duration: from 06/2023 to 06/2025

2. Objectives

- Successfully produced lemongrass biochar from distillation waste of lemongrass essential oil using hydrothermal method and analysed its material characteristics.
- Evaluate the application ability of hydrochar such as an adsorbent for removing individual or simultaneous of Cr(III), Zn(II), Ni(II) và Mn(II) ions.

3. Creativeness and innovativeness

Distillation waste of lemongrass essential oil (DWL) was first studied to synthesize biochar by hydrothermal method (lemongrass hydrochar), with C content and specific surface area are higher than many biochars from other agricultural by-product.

For the first time, a mixture of heavy metal ions Cr (III), Zn (II), Ni (II) and Mn (II) was studied for independent and simultaneous adsorption by Hydrochar (from DWL) both in individual adsorption and simultaneous adsorption with high efficiency and following the Elovich kinetic model. Single ion adsorption followed the Freundlich isotherm model and simultaneous adsorption followed the modified extended Sips isotherm adsorption model.

4. Research results

The project has achieved its set goals:

- Some factors in hydrothermal process were investigated: temperature, time, liquid/solid ratio of raw materials, activation with alkali at room temperature to

form lemongrass hydrochar (LH). The optimal conditions for producing LH with good quality were selected: 8g of DWL dispersed in 50 mL of distilled water in a 100 mL Teflon flask hydrothermal at 240°C for 10 h, then activated with KOH alkaline solution at room temperature for 24 h. The best hydrochar has carbon element percentage of 84.4% (79% by weight) with a specific surface area of 32.66 m²/g, a porous structure of amorphous coal, cellulose and graphene oxide with dimensions of 1.5 × 5 μm, with many functional groups such as C=O bonds, aromatic rings, O-H groups and C-O-C ethers.

- *The Adsorption capacities of* independently or simultaneously *heavy metal ions were* in the order Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Cr(III), mainly influenced by the covalent bond index and ionic charge, not much affected by light metal cations. The maximum adsorption capacities when individual adsorption of Cr(III), Ni(II), Zn(II), and Mn(II) are 172, 161, 154 and 149 mg/g, respectively. Due to competition, when simultaneous adsorption, the adsorption capacity decreases slightly.

- The individual adsorption followed the Freundlich isotherm model while simultaneous adsorption fitted well with modified extended Sips. Adsorption process is spontaneous, matched with Elovich kinetic model. The adsorption mechanisms were both of the chemisorption physical adsorption.

5. Products

5.1. Scientific products:

- Published 01 ISI (Q1) research article.

Thi Thao Truong, Truong Xuan Vuong, **Thi Hong Huyen Chu**, Thi Hong Tham Diep, Le Phuong Hoang, Honag Chinh Ta, Tien Duc Pham, 2024, Synthesis of novel hydrochar from lemongrass distillation waste and its application in individual and simultaneous adsorption of a mixture of heavy metal ions, Journal of Water Process Engineering, 71 (2025) 107402, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107402>.

5.2. Training products:

- None.

6. Transfer alternatives, application institutions, impacts and benefits of research results:

- Applicability: lemongrass hydrochar has application potential in the field of environmental pollution treatment.

- Method of transferring research results: providing reference documents to the scientific management agency (TNUS -Thai Nguyen University of Sciency).

March 12th, 2025

Coordinator

Master. Chu Thi Hong Huyen

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Hiện nay, ô nhiễm môi trường là một trong những thách thức lớn nhất đối với toàn xã hội. Theo tổ chức y tế thế giới WHO, hàng năm, có khoảng 3 triệu cái chết liên quan đến ô nhiễm môi trường [1], đặc biệt là ô nhiễm kim loại nặng, do sự phát triển mạnh của các ngành sản xuất công nghiệp. Sự có mặt các chất ô nhiễm trong nước thường rất đa dạng, phức tạp về thành phần. Các nghiên cứu trước đây chủ yếu tập trung xử lý từng chất ô nhiễm trong nước, dẫn tới việc xử lý đồng thời phức tạp, tốn kém. Xu hướng hiện nay là tiến tới xử lý đồng thời nhiều chất ô nhiễm trong nước, giảm thời gian và giá thành.

Việc xử lý các chất ô nhiễm này thường đã và đang được nghiên cứu, áp dụng theo nhiều phương pháp khác nhau. Trong đó, phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp có nhiều ưu điểm: đơn giản, hiệu quả, dễ chế tạo, dễ thực hiện, giá thành thấp, và đặc biệt dễ điều chỉnh. Hấp phụ đã được áp dụng rộng rãi trong xử lý ô nhiễm nước bởi các chất vô cơ cũng như hữu cơ, vì vậy rất thu hút sự quan tâm, nghiên cứu, tìm kiếm các vật liệu hấp phụ mới ngày càng hiệu quả hơn [2]. Một trong những xu hướng rất thu hút sự quan tâm gần đây là chế tạo các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc thiên nhiên và gọi là than sinh học. Than sinh học là vật liệu chế tạo từ các loại sinh khối như cây trồng, một số loài thủy sinh (tảo, vi tảo, ...), nấm, vi trùng, phế thải nông nghiệp và phế thải công nghiệp, nên việc chế tạo than sinh học còn góp phần giảm giá thành vật liệu hấp phụ và tăng giá trị kinh tế của phế thải công nông nghiệp [3]. Than sinh học thường có hàm lượng carbon thấp hơn than hoạt tính nhưng giàu oxy hơn (trong các nhóm chức hữu cơ), thường có mặt các liên kết $-C$, $C=C$, OH , $-O/OH$, $CHO-$, $COOH$, khung carbon thơm, và cả các nguyên tố khoáng. Than sinh học thường có cấu trúc lớp, cấu trúc sợi và cấu trúc rỗng xốp hoặc vô định hình, bề mặt riêng phát triển, và đặc tính đa chức năng bề mặt cho thấy là chất hấp phụ tốt cho cả các ion kim loại nặng [4].

Chế tạo than sinh học thường bằng hai phương pháp: quá trình thủy nhiệt tạo ra sản phẩm thường gọi là hydrochar; quá trình nhiệt phân tạo ra sản phẩm thường gọi là biochar. Mặc dù tính chất gần giống nhau nhưng hydrochar thì thường chế tạo ở nhiệt độ thấp hơn và sản phẩm có tính đồng nhất cao hơn, lưu giữ các đặc điểm của nguyên liệu nguồn tốt hơn, không yêu cầu làm khô nguyên liệu. Chế tạo than sinh học là một hướng nghiên cứu mới, bắt đầu và sôi nổi trên thế giới trong vòng chưa đến 10 năm nhưng các nghiên cứu về hydrochar còn khá ít. Sả là một cây trồng khá phổ biến ở Việt Nam với nhiều ứng dụng khác nhau, nhiều nhất trong chế

biến tinh dầu. Tinh dầu sả rất được ưa chuộng không chỉ ở Việt Nam mà trên toàn thế giới. Quy trình chưng cất tinh dầu sả để lại một nguồn thải rất rất lớn bã chưng cất tinh dầu. Việc đốt cháy bã sả sẽ giống như đốt rơm rạ, rất bụi và khói nhưng nhanh, việc ủ thì chưa được áp dụng rộng vì chậm và bã sả rất dễ cháy. Tuy nhiên, nếu bã này sử dụng điều chế than sinh học sẽ có nhiều ưu điểm, vì quá trình chưng cất trở thành một quá trình tiền xử lý làm cho bã sả giàu chất xơ và cấu trúc đã được phá vỡ một phần do nhiệt và sự thoát tinh dầu, quá trình than hóa sẽ trở nên dễ dàng hơn, đòi hỏi năng lượng và thời gian xử lý ít hơn, dự đoán đặc trưng của than cũng tốt hơn, khả năng ứng dụng cao hơn. Các nghiên cứu về than sinh học từ bã sả còn rất ít, chủ yếu tập trung nghiên cứu chế tạo biochar ứng dụng cải tạo đất nông nghiệp [5,6].

Vì vậy, trên cơ sở trang thiết bị sẵn có và tận dụng tối đa nguồn lực tại chỗ, đáp ứng nhu cầu khoa học và thực tế sản xuất, chúng tôi lựa chọn đề xuất thực hiện **“Chế tạo than sinh học sả bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường”**.

2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

- Chế tạo thành công than sinh học từ bã chưng cất tinh dầu sả theo phương pháp thủy nhiệt và nghiên cứu các đặc trưng vật liệu.
- Nghiên cứu khả năng hấp phụ độc lập và đồng thời các ion kim loại nặng như Cr (III), Zn (II), Ni(II) và Mn (II) của than sinh học sả.

3. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

3.1. Đối tượng nghiên cứu

Tổng hợp hydrochar sả bằng phương pháp thủy nhiệt, đánh giá các đặc trưng vật liệu và ứng dụng hấp phụ một số loại kháng sinh hoặc hỗn hợp các ion kim loại nặng trong môi trường nước.

3.2. Phạm vi nghiên cứu

- Các điều kiện trong quy trình tổng hợp ảnh hưởng tới đặc trưng và khả năng ứng dụng của hydrochar: nhiệt độ, thời gian thủy nhiệt, tỷ lệ trộn rắn: lỏng (bột sả: nước), chất và điều kiện hoạt hóa.
- Xác định các đặc trưng vật liệu.
- Đánh giá hiệu quả, dung lượng hấp phụ, các đặc trưng quá trình hấp phụ (hằng số cân bằng, hằng số tốc độ, hiệu ứng nhiệt, năng lượng tự do Gibbs, ...);

Tìm hiểu cơ chế hấp phụ độc lập và đồng thời các ion Cr(III), Ni(II), Zn(II) và Mn(II) của hydrochar bã sả.

- Nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm tại Phòng Thí nghiệm Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học, ĐH Thái Nguyên.

4. CÁCH TIẾP CẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

4.1. Cách tiếp cận

- Tổng quan tài liệu các nghiên cứu đã công bố trong và ngoài nước, đặc biệt cập nhật các năm gần đây. Xác định điều kiện trang thiết bị hiện có và khả năng đầu tư mới hay liên kết hợp tác. Từ đó xây dựng phương án thực nghiệm phù hợp với điều kiện thực nghiệm.

- Tiến hành thực nghiệm theo kế hoạch, vận dụng các phương pháp phân tích hiện đại và các kết quả đã công bố để phân tích, đánh giá kết quả thực nghiệm thu được

- Các kết quả nghiên cứu được đánh giá công khai bằng các công bố trên các tạp chí chuyên ngành uy tín.

4.2. Phương pháp nghiên cứu

- Tìm kiếm, thu thập tài liệu tham khảo từ các tạp chí chuyên ngành ở trong nước và quốc tế qua các nguồn như thư viện, mạng internet.

- Đề tài được thực hiện chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm: mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt; thử nghiệm khả năng hấp phụ độc lập và hấp phụ đồng thời 4 ion kim loại nặng

- Các đặc trưng của vật liệu được phân tích bằng một số kỹ thuật hiện đại như: phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng (EDS), phổ hồng ngoại FTIR, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, FE-SEM), phổ tán xạ Raman, quang phổ quang điện tử tia X XPS, thế điện động học zeta bề mặt riêng và cấu trúc xốp BET.

- Nồng độ các ion kim loại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ và ICP-OES.

- Sử dụng một số phần mềm chuyên dụng (Origin, UniCell, Celref, Imagel, KGraph35) để tính toán và đánh giá các thông số của vật liệu từ dữ liệu của các phép đo thực nghiệm.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước về vật liệu hydrochar sử dụng hấp phụ kim loại nặng.

Trong những năm gần đây, xử lý ô nhiễm môi trường nước luôn là vấn đề được quan tâm hàng đầu cả về mặt học thuật cũng như thực tiễn. Trong các phương pháp xử lý ô nhiễm, hấp phụ là một phương pháp có nhiều thuận lợi, chi phí thấp, kỹ thuật đơn giản, hiệu quả, áp dụng được cho nhiều đối tượng ô nhiễm khác nhau. Các loại vật liệu được dùng làm chất hấp phụ cũng rất đa dạng và phong phú. Cùng với sự phát triển của Hóa học xanh, thì vấn đề các vật liệu tự nhiên hay nguồn gốc tự nhiên có khả năng tái tạo trở thành đối tượng được quan tâm đặc biệt. Các vật liệu hấp phụ cũng vậy, bắt đầu từ các vật liệu tự nhiên như lá thông, mùn dừa, vỏ lạc, vỏ trấu, lõi ngô, bùn, xương, đá khoáng được xử lý vật lý và dùng làm vật liệu hấp phụ; cho đến các xử lý hóa học như ngâm tẩm axit, bazơ, muối. ví dụ Nghiên cứu của nhóm tác giả Huỳnh Phương Thảo thu thập lá thông ba lá rửa sạch, sấy khô, cắt vụn dùng hấp phụ nhiều loại kim loại khác nhau: Cr (VI), Cr (III), As (III), As (V), Cd (II), Cu (II), Pb (II) [7]. Nghiên cứu của nhóm tác giả Đặng Văn Thành đã rửa sạch bã chè rồi ngâm trong dung dịch H_2SO_4 98% ở $90^\circ C$ trong 4 giờ, làm nguội, lọc rửa tới trung tính, sấy khô dùng làm vật liệu hấp phụ [8]. Nhóm tác giả Lê Thanh Hưng đã rửa sạch sơ dừa, vỏ trấu bằng nước thủy cục, 200 g vật liệu khô được ngâm vào 2,5 lít dung dịch acid citric bão hòa trong 48 giờ. Sau đó, xơ dừa và trấu được rửa sạch, sấy khô, hoạt hóa ở $120^\circ C$ trong 8 giờ, tiếp tục ngâm rửa bằng nước tới hết acid citric dư, rồi sấy khô bảo quản. Hoặc 200 gam vật liệu khô chỉ ngâm với 5 lít nước cất trong 4 giờ, rửa sạch, sấy khô và dùng hấp phụ Ni (II) và Cd (II) [9].

Gần đây, một phương pháp xử lý xanh hơn và hiệu quả hơn được áp dụng rộng rãi, đó là carbon hóa các nguồn nguyên liệu tự nhiên thành sản phẩm gọi là than sinh học, với thành phần chính là carbon, có tính chất như than hoạt tính, vẫn mang nhiều đặc điểm của nguyên liệu ban đầu nhưng bền hơn hẳn nguyên liệu ban đầu và đặc biệt khả năng hấp phụ tăng mạnh do cấu trúc có sự gia tăng đáng kể độ xốp. Than sinh học không chỉ được nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu hấp phụ mà còn có nhiều ứng dụng quan trọng khác như làm chất đốt không khói, làm phân bón cải tạo đất trồng. Tại Việt Nam, đã có những dự án khá quy mô về sản xuất than không khói hay phân bón từ than sinh học [10] và ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường ở mức độ nghiên cứu phòng thí nghiệm. Các nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào chế tạo than sinh học bằng con đường nhiệt phân [11], việc chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt còn rất ít. Phương pháp nhiệt phân có lợi thế là dễ

dàng sản xuất quy mô lớn nhưng lại tiêu tốn nhiên liệu hơn phương pháp thủy nhiệt do hai yêu cầu: làm khô vật liệu hoàn toàn và đốt nóng từ 300-600°C trong điều kiện khí trơ hay hiếm khí. Với phương pháp thủy nhiệt thì khó sản xuất quy mô lớn do khó khăn về thiết bị nhưng lại tiêu tốn ít năng lượng hơn nhiều do không cần sấy khô vật liệu và phản ứng xảy ra khoảng 150-250°C. Phương pháp nhiệt phân đã được nghiên cứu với khá nhiều nguyên liệu như trên đã nói, thì thủy nhiệt lại có rất ít kết quả được công bố. Hiện chỉ có một số nghiên cứu như: Nhóm tác giả Lê Thị Tình dùng vỏ trấu đun 2 lần ở nhiệt độ 300°C, 5 giờ, rồi sấy ở nhiệt độ 800°C thời gian 24 giờ, nghiền mịn, sấy khô dùng làm chất hấp phụ...; Nhóm cũng tiến hành biến tính than sinh học vỏ trấu bằng HCHO và chế tạo theo quy trình trên, các vật liệu thu được hấp phụ Cr (III) và Cr (VI) [12]. Nhóm tác giả Văn Hữu Tập đã chế tạo hydrochar từ bùn thải giấy được hoạt hóa bằng H₂O₂ [13], hoặc hoạt hóa bằng Fe (III) [14]) dùng làm chất hấp phụ.

Trong số các nguồn sinh khối sẵn có ở Việt Nam, thì rơm rạ, vỏ trấu, vỏ lạc, lõi ngô, thân ngô, bã mía, mùn dừa, bã chè, bã café, mùn cưa từ gỗ, tre nứa, ... đã có khá nhiều nghiên cứu. Tuy nhiên, một loại nguyên liệu khá phổ biến, mới chỉ có một vài nghiên cứu lẻ tẻ ở Việt Nam của nhóm chúng tôi [15,16]. Sả là một cây trồng nhiệt đới và cận nhiệt đới, phục vụ nguyên liệu cho ẩm thực, mỹ phẩm và dược phẩm, tiêu biểu là tinh dầu sả rất được ưa chuộng, thì bã sau quá trình chưng cất tinh dầu khá lớn mà chưa được nghiên cứu. Quá trình chưng cất làm cho bã sả đã trải qua một quá trình tiền xử lý phá vỡ cấu trúc ban đầu nên quá trình than hóa sẽ dễ dàng, thuận lợi và tiết kiệm năng lượng hơn nhiều.

1.2. Tổng quan tình hình nghiên cứu trên thế giới về vật liệu hydrochar sử dụng hấp phụ kim loại nặng

Những nguồn tư liệu ngoại văn về chế tạo than sinh học hiện nay đang có một con số khổng lồ, theo nghiên cứu của Tariquil Islam [17], tổng số công bố khoa học về than sinh học trong gian đoạn từ năm 2010 tới năm 2020 tăng dần nhanh chóng từ khoảng 200 công bố/ năm tới 5200 công bố/ năm, trong đó liên quan tới xử lý nước cũng tăng dần và đạt khoảng 4500 công bố/ năm (2020). Có thể nói, hầu hết các phụ phẩm nông nghiệp, công nghiệp đều đã có ít nhiều nghiên cứu. Trong số đó, tới 80% các nghiên cứu là dùng phương pháp nhiệt phân, chỉ khoảng 20% sử dụng phương pháp thủy nhiệt.

Phương pháp thủy nhiệt được thực hiện trong nhiều điều kiện khác nhau: Nhóm tác giả B. Ganim trộn 200g bột rong biển (*Ascophyllum nodosum*) khô với 1 l nước, trộn đều, sục N₂ rồi đun thủy nhiệt tới 200 °C, 10 phút, để nguội, lọc rửa sấy

khô. Để hoạt hóa hydrochar chế tạo được, 10 g hydrochar ngâm trong 100 mL KOH 2M 2 h tại nhiệt độ phòng, rửa sạch, sấy khô và dùng làm vật liệu hấp phụ [18]. Nhóm tác giả T.P. de Araújo thì đã thủy nhiệt bột ngũ cốc đã qua sử dụng của nhà máy sản xuất bia, đã rửa sạch nghiền nhỏ, cứ 5 g được phân tán đều trong 40 mL nước đựng trong bình 60 mL, thủy nhiệt ở 220°C trong 16 h, lọc lấy bã, rửa sạch sấy khô, sau đó được hoạt hóa bằng cách 30g than trộn với 200 mL KOH, ủ ở 104°C 24 h rồi đem đốt nóng tới 800°C 1h, làm nguội, rửa sạch, sấy khô, dùng hấp phụ acetaminophen [19]. Nhóm tác giả H.H.C. de Lima thì chế tạo hydrochar vỏ quả thông bằng quá trình thủy nhiệt ở 190°C từ 24 tới 72 h, cũng hoạt hóa bằng ủ kiềm ở 120°C 4h rồi nung tới 700°C 4 h [10]. Nhóm của Li thủy nhiệt mùn tre theo tỷ lệ khối lượng Bột mùn tre: thể tích nước = 1:6 trong vùng 160-280°C, thời gian 0,5 tới 6 h [21]. Và nhiều nghiên cứu nữa cho thấy, điều kiện thủy nhiệt cũng rất khác nhau, việc xác định các yếu tố ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm mong muốn là rất quá trọng, thường là nhiệt độ, thời gian phản ứng thủy nhiệt và tỷ lệ trộn giữa nguyên liệu ban đầu và thể tích nước, tùy vào nguyên liệu.

Trong số báo cáo khổng lồ đó, nhiều nhất là than sinh học từ các nguyên liệu như rơm rạ, rơm lúa mì, vỏ trấu, xơ dừa, vỏ lạc, lõi ngô, thân ngô, thân cây thuốc lá, bã mía, mùn cưa, vỏ thông, lá, quả thông, vỏ cây, vỏ quả, ... Tuy nhiên, số lượng công bố về than sinh học từ cây sả lại rất ít [22], chủ yếu cho lĩnh vực làm sạch và cải tạo đất trồng [23,24].

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Các dung dịch chuẩn Cr(III), Zn(II), Ni(II), Mn(II) 1000 mg/L Natri hydroxit (NaOH 96%) (Trung Quốc), Kali hydroxit (KOH 85%), (Trung Quốc), axit chlohydric HCl 36-38% (Trung Quốc). Nước cất hai lần. Bã chung cất tinh dầu sả (LDW) tại Viện Khoa học sự sống, trường Đại học Nông Lâm Thái Nguyên.

2.1.2. Dụng cụ

Các dụng cụ sử dụng trong quá trình thực hiện luận văn được liệt kê ở bảng 1.

Bảng 1. Danh mục các thiết bị sử dụng

TT	Dụng cụ - Thiết bị	TT	Dụng cụ - Thiết bị
1	Cốc thủy tinh các loại	10	Bình cầu
2	Cuvet thạch anh	11	Giấy lọc
3	Nhiệt kế	12	Thiết bị thủy nhiệt
4	Ống đong	13	Máy lắc
5	Ống nhỏ giọt	14	Máy khuấy từ
6	Ống ly tâm	15	Cân phân tích
7	Bình tam giác	16	Tủ sấy
8	Pipet các loại	17	Máy ly tâm
9	Phễu	18	Tủ hút chân không

2.2. Các nội dung thực nghiệm

2.2.1 Chế tạo vật liệu

Bã chung cất tinh dầu sả được sấy khô ở 105°C 24 h, cắt vụn, nghiền nhỏ, bảo quản trong các túi miệng zip. Để chế tạo hydrochar, m (g) DWL (m = 2, 4, 6, 8, 10 g) được phân tán trong 50 mL nước cất trong bình nhựa Teflon 100 mL sau đặt trong thiết bị thủy nhiệt vỏ thép không gỉ, làm nóng tới T°C (T = 200, 220, 240°C) (tốc độ gia nhiệt 200°C/h), duy trì thời gian thủy nhiệt t (h) (t = 3, 5, 10, 15 h). Sau đó, mẫu được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, rửa nhiều lần bằng nước cất tới nước rửa trung tính, sấy khô ở 105°C 24 h nghiền mịn, bảo quản trong túi zip. Mẫu được ký hiệu tương ứng là LHthmgT.

Để hoạt hóa than, than được ngâm trong dung dịch KOH 5 M trong 24 h ở nhiệt độ phòng. rửa nhiều lần bằng nước cất tới nước rửa trung tính, sấy khô ở

105°C 24 h nghiền mịn, bảo quản trong túi zip. Mẫu được ký hiệu tương ứng là KLHthmgT.

Hiệu suất chế tạo than được tính theo công thức:

$$E_p = (m_H/m_{DWL}) * 100 (\%) \quad (1)$$

m_H và m_{LDW} là khối lượng bã sả và khối lượng than thể tạo được (g).

2.2.2. Các Phương pháp nghiên cứu vật liệu

- Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của mẫu được nghiên cứu bằng phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị Z Brucker D2 PHASER với bức xạ Cu-K α tại bước sóng $\lambda=0,15406$ nm tại phòng thí nghiệm Khoa Hóa trường Đại học Khoa học, ĐH Thái Nguyên.

- Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR thực hiện trên thiết bị máy đo hồng ngoại FTIR, hãng: JAS.CO bằng kỹ thuật viên nén KBr trong dải số sóng 4000 – 400 cm⁻¹ tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa Học- Đại học Thái Nguyên.

- Hình ảnh SEM thu được từ kính hiển vi điện tử quét trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học vật liệu– Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ở điện áp tăng tốc 200 kV. Thành phần nguyên tố trong mẫu xác định theo phương pháp tán xạ năng lượng EDX bằng thiết bị kết nối SEM-EDS (Hitachi S-4800).

- Diện tích bề mặt và cấu trúc xốp được nghiên cứu theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 tại Khoa Hóa học, trường ĐH Sư phạm Hà Nội.

- Phương pháp phổ tán xạ Raman được thực hiện trên thiết bị LabRAM HR Evolution, Horiba (Tại trường Đại học Khoa học, ĐHTN) với nguồn kích thích là ánh sáng bước sóng 532 nm (argon laser).

- Thế zeta của bề mặt vật liệu được xác định bằng thiết bị Zetasizer Nano ZS (Malvern, Anh) tại trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐH Quốc gia Hà Nội.

- Quang phổ điện tử tia X XPS thực hiện trên thiết bị Nexsa G2 sử dụng bức xạ Al K α 1486,6 eV, điều chỉnh theo năng lượng liên kết của C 1s tại 248,8 eV.

2.2.3. Phương pháp định lượng các ion kim loại nặng trong dung dịch

Các kiện đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS của các ion thể hiện trên bảng 2.3

Bảng 2. Các điều kiện đo độ hấp thụ quang xác định hàm lượng chì bằng phương pháp ICP

Nguyên tố	Cr	Zn	Ni	Mn
Thông số				
$\lambda(\text{nm})$	206,201	231.604	226.502	279,482
Khe đo (mm)	0,5	0,2	0,2	0,2
Chiều bao Bunner (mm)	6	6	6	6
Cường độ đèn (mA)				
Hỗn hợp khí đốt, tốc độ dòng khí	Không khí nén – axetylen 2,5 L/phút			
Kiểu đèn	Catot rỗng Cr	Catot rỗng Zn	Catot rỗng Ni	Catot rỗng Mn
Thời gian chờ (s)	5			

Nồng độ từng ion kim loại (trong các nghiên cứu hấp phụ đồng thời ba ion) được xác định bằng phương pháp ICP-OES. Các thông số hoạt động của thiết bị:

- Công suất máy phát (RF power): 1000W
- Thời gian từ khi hút dung dịch đến khi bắt đầu đo phổ: 20 giây
- Số lần lặp lại một phép đo: 3 lần
- Tốc độ khí Ar tạo plasma: P1
- Sheath gas: G1
- Tốc độ khí Ar hỗ trợ: none
- Tốc độ bơm hút dung dịch mẫu vào nebulizer: 30 rpm
- Chế độ đo: đọc trực hoặc xuyên tâm
- Thời gian đo ở các vùng bước sóng:
 - Vùng UV: đọc trực (10 giây); Xuyên tâm (6 giây)
 - Vùng Vis: đọc trực (10 giây); Xuyên tâm (6 giây)

2.2.4 Thực nghiệm quá trình hấp phụ ion kim loại trong dung dịch bằng vật liệu tổng hợp được

Ảnh hưởng của pH dung dịch đến sự hấp phụ:

Pha các dung dịch ion kim loại nồng độ 20 ppm có pH = 3,4,5,6. Thêm vào mỗi 10 ml dung dịch này (trong ống ly tâm 15 mL) 20 mg vật liệu KLH10h8g, lắc đều trong 3 h, ly tâm, lọc lấy phần nước trong đem đo pH và độ hấp thụ quang xác

định nồng độ ion kim loại trong dung dịch trước và sau hấp phụ bằng phương pháp AAS (đơn ion) hoặc ICP-OES (hỗn hợp ion). Xác định hiệu quả hấp phụ và chọn được pH tối ưu cho các quá trình hấp phụ tiếp theo.

Ảnh hưởng nồng độ vật liệu hấp phụ: m (mg) KLH10h8g (m = 5 mg; 10 mg; 20 mg; 50 mg và 100 mg) được thêm vào 10 mL dung dịch đơn ion 20 ppm ở pH = 6; lắc đều trong 3 h, ly tâm, lọc lấy phần nước trong đem đo độ hấp thụ quang xác định nồng độ ion kim loại trong dung dịch trước và sau hấp phụ bằng phương pháp.

Ảnh hưởng thời gian và nồng độ chất bị hấp phụ: 20 (mg) vật liệu thêm vào 10 ml dung dịch ion kim loại có nồng độ lần lượt là 10 - 500 mg/L; với hỗn hợp nghiên cứu với các dung dịch có 5 – 50 mg/L/ion; ở pH = 6, 25°C và 40°C; lắc đều, sau các khoảng thời gian 10, 30, 60, 90, 120, 180 và 240 phút đem ly tâm, lọc lấy phần nước trong đo độ hấp thụ quang xác định nồng độ ion trong dung dịch trước và sau hấp phụ theo thời gian.

Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện ba lần để tính kết quả trung bình. `

Dung lượng hấp phụ (q_e , mg/g) và hiệu suất hấp phụ (AE_t , %) được xác định theo các công thức sau:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} V \quad (2)$$

$$AE_t = \frac{C_i - C_t}{C_i} 100 \quad (3)$$

Với C_i , C_t và C_e là nồng độ đầu, nồng độ tại thời điểm t và nồng độ tại thời điểm cân bằng hấp phụ của ion chất bị hấp phụ trong dung dịch nghiên cứu (mg/L); V là thể tích dung dịch nghiên cứu (L) và m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

2.2.5. Nghiên cứu lý thuyết quá trình hấp phụ

Các dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn ion đã được mô hình hóa theo các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Sips và Temkin tại 25°C, pH 6, theo các phương trình tuyến tính (3-7) sau [25]:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{K_s C_e^{n_s}}{1 + b_s C_e^{n_s}} \quad K_s = b_s \cdot q_m \quad (6)$$

$$q_e = B \ln(K_T \cdot C_e) \quad (7)$$

Với q_0 là dung lượng hấp phụ đơn lớp tối đa Langmuir (mg/g), K_L (mM^{-1}) is hằng số hấp phụ Langmuir, K_F ($\text{mmol}^{1-n_F} \cdot \text{L}^{n_F} \cdot \text{g}^{-1}$) là hằng số cân bằng Freundlich, n_F là hằng số Freundlich liên quan đến cường độ hấp phụ (1-10), K_s ($\text{mmol}^{1-n_s} \cdot \text{L}^{n_s} \cdot \text{g}^{-1}$) là hằng số hấp phụ Sips, n_s là hằng số Sips, b_s và B là hệ số Sips và Temkin tương ứng. K_T (mM^{-1}) là hằng số cân bằng hấp phụ Temkin, q_m là dung lượng hấp phụ tối đa (mmol/g), R là hằng số khí ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T là nhiệt độ Kelvin (K).

Hấp phụ đa ion được khảo sát theo các mô hình Langmuir mở rộng (EL), Freundlich mở rộng (EF) và mô hình Sips mở rộng, theo các phương trình 8,9,10 sau [26]:

$$q_{e,i}^M = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,i} C_{e,i}} \quad (8)$$

$$q_{e,i}^M = K_{F,i} C_{e,i} (\sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot C_{e,j})^{n_i-1} \quad (9)$$

$$q_{e,i}^M = \frac{K_{s,i} C_{e,i}^{n_{s,i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_{s,j} C_{e,j}^{n_{s,j}}} \quad (10)$$

Với $q_{e,i}^M$ is là dung lượng hấp phụ tối đa (mmol/g) thu được từ hấp phụ đa thành phần; $q_{m,i}$, $K_{L,i}$, $K_{F,i}$, $K_{S,i}$, $n_{F,i}$, $n_{S,i}$ và $b_{S,i}$ lần lượt là dung lượng hấp phụ tối đa, hằng số hấp phụ theo các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Sips, hệ số Sips của cấu tử I lấy từ đẳng nhiệt hấp phụ đơn cấu tử; N là số chất bị hấp phụ, a_{ij} là hệ số cạnh tranh giữa cấu tử I và j cạnh nó. Trong tính toán gần đúng, giả sử $a_{ij} = 1$ và điều chỉnh sau nếu cần. ứng với các $C_{e,i}$ tương ứng tính được $q_{e,i}$.

Động học hấp phụ của các ion kim loại trên vật liệu nghiên cứu đã được khảo sát theo các mô hình động học bậc 1 (PFO), động học bậc 2 (PSO), động học khuếch tán (IPD) và Elovich theo các phương trình (11-14) [25]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (13)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(v_o \beta t + 1) \quad (14)$$

Với k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mM}^{-1}.\text{min}^{-1}$), k_d ($\text{mM.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) là các hằng số tốc độ phản ứng của động học bậc 1, động học bậc 2, động học khuếch và động học Elovich; C (mg/g) là điểm giao theo mô hình động học khuếch tán. C liên quan đến bề dày lớp kép, v_o là hằng số tốc độ hấp phụ ban đầu ($\text{mM.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), β là hằng số khử hấp phụ trong phương trình Elovich, $1/\beta$ liên quan đến số vị trí tâm hấp phụ.

Hằng số cân bằng K_c (Hệ số phân bố) ở các nhiệt độ khác nhau, enthalpy (ΔH), năng lượng tự do Gibbs (ΔG) của quá trình hấp phụ được xác định theo các phương trình (15-17) sau [27]:

$$K_c = \frac{C_{e,A}}{C_e} \quad (15)$$

$$\ln \frac{K_{c,T_2}}{K_{c,T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (16)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (17)$$

C_{eA} (mmol/L) là nồng độ chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ tại thời điểm cân bằng, C_e (mmol/L) là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng của hydrochar sả

3.1.1. Hiệu suất chế tạo than

Hiệu suất chế tạo các mẫu than sinh học theo phương pháp thủy nhiệt trong những điều kiện khác nhau từ bã sả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Hiệu suất chế tạo hydrochar

Stt	Mẫu	Hiệu suất (%)	Stt	Mẫu	Hiệu suất (%)
1	LH5h6g 200	36.75	7	KLH15h6g	34.22
2	LH5h6g 220	36.01	8	KLH5h4g	33.71
3	LH5h6g 240	34.88	9	KLH5h8g	32.87
4	KLH5h6g240	34.15	10	KLH 5h10g	33.35
5	KLH3h6g	35.24	11	KLH10h8g	32.36
6	KLH10h6g	33,69			

Hiệu suất chế tạo hydrochar nằm trong khoảng 32 tới 37 %, so với nhiều phụ phẩm nông nghiệp khác thì không cao [28], đây là do đặc điểm của nguồn nguyên liệu. Sơ bộ thì nhiệt độ thủy nhiệt tăng. Khi tăng thời gian thủy nhiệt thì ban hiệu suất cũng giảm khi thời gian tăng từ 3 tới 10 h nhưng tăng nhẹ khi kéo dài tới 15 h. Khi tỷ lệ nguyên liệu thủy nhiệt (m (bã sả)/V(H₂O)) tăng từ 4/50 lên 8/50 thì hiệu suất cũng giảm và lại tăng nhẹ khi tỷ lệ tăng tới 10/50. Sự thay đổi này phụ thuộc khả năng carbon hóa nguyên liệu theo điều kiện thủy nhiệt.

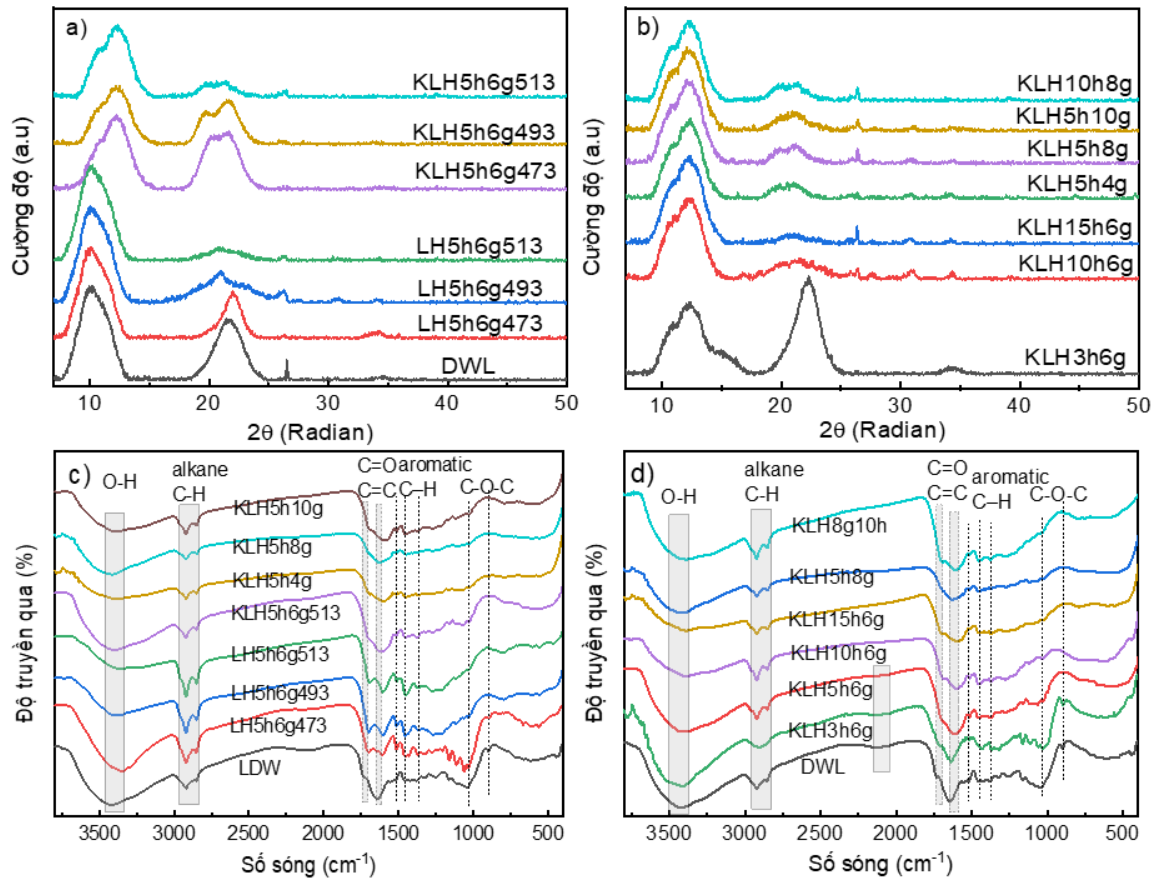
3.1.2. Đặc trưng nhiễu xạ tia X và phổ hồng ngoại các mẫu than

Các đặc trưng cấu trúc tinh thể và liên kết trong các mẫu theo điều kiện thủy nhiệt được phân tích từ phổ XRD và FTIR, trình bày ở hình 1.

The phổ XRD, DWL gồm 1 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta \approx 10,1^\circ$, ứng với mặt phẳng (001) của graphene oxide (GO), và 1 đỉnh tại $2\theta \approx 26,5^\circ$ ứng với mặt phẳng (002) của graphite [29]. Ngoài ra, còn 2 đỉnh tại $2\theta \approx 21,9^\circ$ và $34,4^\circ$ của cellulose [30]. Như vậy, quá trình chưng cất tinh dầu đã loại bỏ một phần các chất hữu cơ trong lá sả, cellulose đã chuyển hóa một phần thành GO và graphite.

Khi DWL bị thủy nhiệt tại 200°C 5 h, đỉnh nhiễu xạ đặc trưng $2\theta = 26,5^\circ$ của graphite đã giảm cường độ trong khi pic $2\theta \approx 21,9^\circ$ của cellulose đã dịch chuyển về phía góc 2θ lớn hơn. Đó là do thủy nhiệt tại 200°C đã làm thay đổi cấu trúc bã sả ban đầu. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tiếp tục tăng lên 220 và 240°C thì đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 21,9^\circ$ độ giảm cường độ đồng thời mở rộng chân phổ tăng, chứng tỏ sự chuyển dịch về carbon vô định hình tăng. Như vậy, nhiệt độ thủy nhiệt được chọn là 240°C

và do đó các mẫu tiếp theo tiến hành ở nhiệt độ này, tên mẫu để đơn giản sẽ không ghi chú thêm T=240 (LHmgth).



Hình 1. Phổ XRD (a,b) và FTIR (c,d) của bauxite và các mẫu hydrochar

Sau khi than tiếp tục được ngâm kiềm 24 h ở nhiệt độ phòng, đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \approx 10^\circ$ đã bị tách thành hai đỉnh, dịch chuyển về $10,8^\circ$ và $12,3^\circ$, đỉnh tại $2\theta \approx 20^\circ$ cũng tách thành hai đỉnh ở $20,2^\circ$ and $21,5^\circ$, dịch chuyển về góc 2θ nhỏ hơn khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng. Đỉnh nhiễu xạ tại $10,8^\circ$ được cho là ứng với mặt phẳng mạng (001) của GO, trong khi các đỉnh tại $12,3^\circ$, 20° , và 21° tương ứng với các mặt phẳng mạng lưới tinh thể (1-10), (110), và (020) của cellulose II polymorph [30,31].

Khi thời gian thủy nhiệt giảm từ 5 h xuống 3 h, các đỉnh phổ trở lại tương tự mẫu thủy nhiệt ở 200°C , cho thấy thời gian ngắn chưa đủ chuyển hóa nguyên liệu. Khi thời gian tăng lên 10h và 15h, sự giảm cường độ và mở rộng của đỉnh phổ vùng $2\theta = 21,9^\circ$ tăng. Khi thay đổi tỷ lệ nguyên liệu thủy nhiệt (m (bauxite)/V(H_2O)), phổ XRD không cho thấy sự thay đổi đáng kể về cấu trúc.

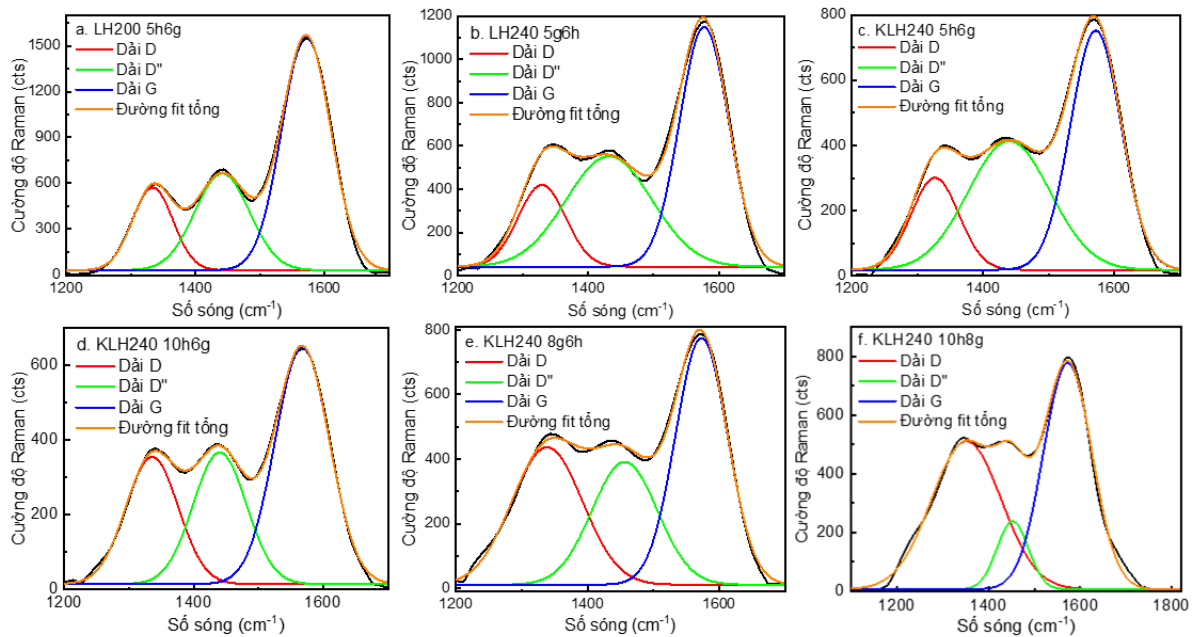
Về phổ FTIR, DWL và các hydrochar đều gồm một đỉnh phổ rộng vùng 3350 cm^{-1} ứng với liên kết $-\text{OH}$ trong ancol hoặc carboxyl và hai đỉnh phổ sắc nét tại 2909 và 2843 cm^{-1} đặc trưng cho dao động đối xứng và bất đối xứng của liên kết $\text{C}-$

H. Như vậy, quá trình thủy nhiệt không làm thay đổi các liên kết này. Các liên kết có sự thay đổi gồm: (1) đỉnh hấp thụ rộng tại vùng 2220 cm^{-1} ứng với dao động kéo dãn của liên kết $\text{-C}\equiv\text{C-}$ hoặc $\text{-C}\equiv\text{N}$ [32] chỉ xuất hiện trong các mẫu thủy nhiệt ở 200°C hoặc 240°C 3h còn các nhiệt độ và thời gian lớn hơn đều biến mất, một lần nữa chứng tỏ điều kiện nhiệt độ thấp và thời gian ngắn đều không đủ khả năng chuyển hóa bã sả thành carbon. (2) Hai đỉnh hấp thụ tại 1735 cm^{-1} và 1631 cm^{-1} trong DWL dịch chuyển tới 1698 cm^{-1} và 1594 cm^{-1} sau thủy nhiệt, độ dịch chuyển tăng khi nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt tăng. Đáng chú ý, nếu không hoạt hóa, các đỉnh này khá hẹp và sắc nét, nhưng sau hoạt hóa bởi dung dịch kiềm thì các đỉnh mở rộng, chứng tỏ đã tiếp tục sự phân hủy cấu trúc lignin và cellulose [33]. Khi khối lượng bã sả là 6 hoặc 8 g/50ml DW độ dịch chuyển này không đổi nhưng giảm xuống 4 hoặc tăng lên 10 thì độ dịch chuyển tiếp tục tăng. Đây là vị trí các đỉnh hấp thụ ứng với các liên kết C=O của aldehyde, carboxylic acid hoặc ester của cellulose, và liên kết C=C của vòng thơm lignin [34]. Sự dịch chuyển này chứng tỏ sự phá vỡ các protein trong nguyên liệu dẫn tới sự hình thành các hợp chất thơm trong hydrochar. (3) Các đỉnh hấp thụ trong vùng $1510\text{--}1363\text{ cm}^{-1}$, đại diện cho dao động của liên kết C-C trong vòng thơm [35] hoặc dao động uốn cong ngoài mặt phẳng của nhóm C-H vòng thơm [36], trở lên rõ nét trong hydrochar. Điều này chứng tỏ vòng thơm được hình thành hoặc tái kết hợp lại sau quá trình carbon hóa thủy nhiệt [37]. (4) Cường độ của các đỉnh hấp thụ tại 1025 cm^{-1} và 898 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của liên kết C-O esters, phenols, và aliphatic alcohols, giảm đáng kể sau thủy nhiệt, tăng theo nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt. Điều này gợi ý rằng liên kết -C-O- trong DWL đã bị phân hủy trong quá trình thủy nhiệt, sự phân hủy tăng theo nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt.

3.1.3 Nghiên cứu đặc trưng mẫu theo phương pháp phổ Raman

Vì cấu trúc và đặc trưng graphite của carbon trong hydrochar đã được phân tích từ phổ Raman. Hàm Gaussian đã được ứng dụng để xác định vị trí và cường độ các đỉnh phổ (Hình 2). Các mẫu gồm dải D (khoảng 1335 cm^{-1}), dải D' (khoảng 1448 cm^{-1}), và dải G (1572 cm^{-1}). Dải D và G đặc trưng cho các vật liệu carbon không graphite. Dải D ứng với dao động của nguyên tử C sp^2 tại bờ cạnh của lớp graphene, cho thấy mức độ khuyết tật và rối loạn của mạng lưới graphite, đặc biệt do sự có mặt của Carbon vô định hình. Ngược lại, dải G ứng với mức E_{2g} của dao động kéo dãn của C trong mạng lưới graphite lý [37, 38]. Các đỉnh cho thấy sự hiện diện của C sp^2 của vòng thơm hoặc cấu trúc thơm liên hợp của C vô định hình (hydrohoas một phần) [39]. Đỉnh rộng của dải D' tại 1448 cm^{-1} ứng với dao động

uốn của CH₂, chứng tỏ cellulose vô định hình chiếm ưu thế hơn cellulose tinh thể [40].



Hình 2.2. Phổ raman của một số mẫu hydrochar sả

Bảng 2 cho thấy, khi nhiệt độ tăng từ 200°C tới 240°C, thời gian thủy nhiệt tăng từ 5 tới 10 h, tỷ lệ nguyên liệu thủy nhiệt rắn/lỏng tăng từ 6g/50 mL tới 8g/50 mL, cường độ dải D'' giảm và tỷ lệ cường độ I_D/I_G tăng. Kết quả này gợi ý rằng dạng cellulose tổng bã sả giảm dần, mức độ rối loạn vi cấu trúc của vật liệu C tăng. Như vậy, KLH10h8g cho thấy cấu trúc vô định hình cao nhất.

Bảng 2. Cường độ các dải phổ Raman và tỷ lệ tương đối (i_D/i_G) của hydrochar sả

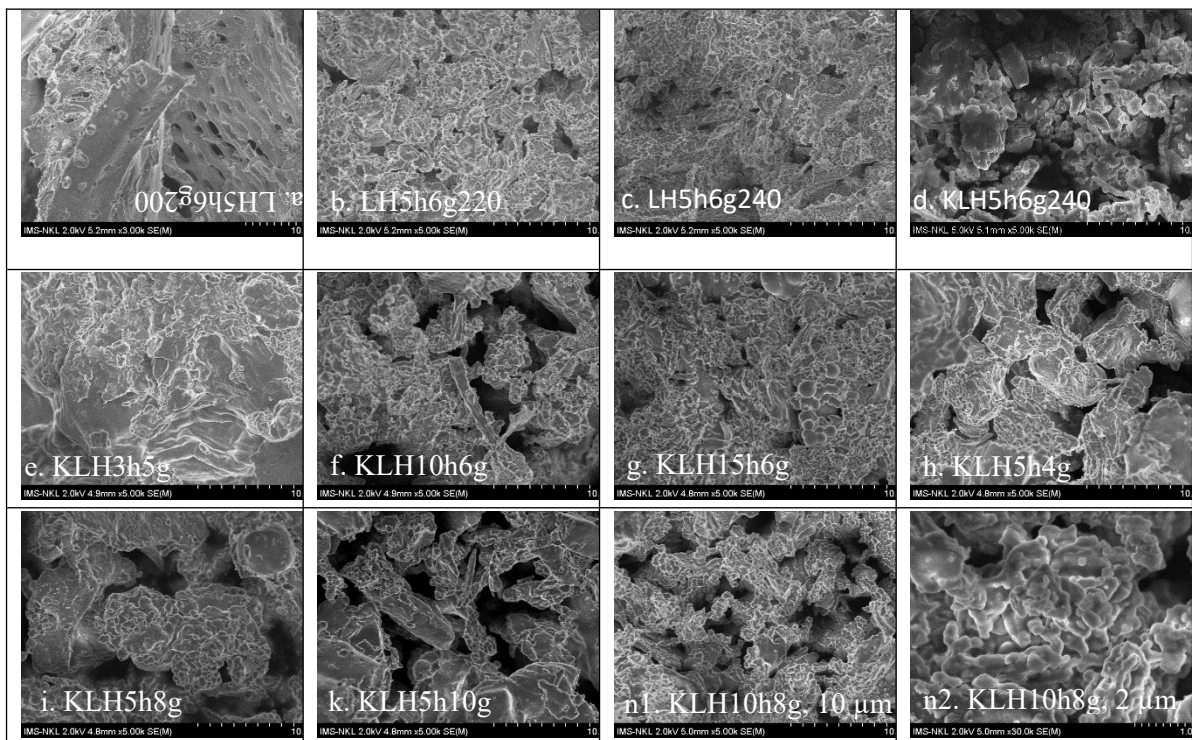
	LH2005h6g	LH2405h6g	KLH5h6g	KLH10h6g	KLH5h8g	KLH10h8g
Dải D	567,52	420,87	300,81	354,64	436,50	510,99
Dải D''	666,45	552,49	413,39	366,64	392,36	241,17
Dải G	1560,16	1147,19	751,44	643,26	770,97	776,49
I_D/i_G	0,36	0,37	0,40	0,55	0,57	0,66

3.1.4. Đặc trưng hình thái học các mẫu than

Hình thái bề mặt của các mẫu hydrochar được nghiên cứu qua ảnh SEM hình 3. Với cùng lượng 6 g bã sả trong 50 mL nước cất, thủy nhiệt 5 h ở 200°C, bề mặt vật liệu không đồng nhất. Một số khu vực có các vết phồng rộp, tạo ra các lỗ nhỏ với lớp màng mỏng hơn các vị trí khác, bề mặt không tách lớp hoàn toàn. Ở những khu vực khác, các nốt phồng này bị phân hủy hoàn toàn, dẫn đến các lỗ phân bố đều

giống như kiến trúc tổ ong. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên 220°C (Hình 3b, sự phân hủy đã đồng đều hơn, tạo ra bề mặt nhám đặc trưng với các vảy nhỏ. Khi nhiệt phân tới 240°C, bột sả bị vỡ thành các lớp xốp và giảm kích thước. Mẫu hydrochar được sản xuất ở 240°C trong 5 giờ, sau đó được kích hoạt bằng dung dịch kiềm cho thấy bề mặt thô và nhám, với cấu trúc lớp xốp chuyển thành các hạt dạng hạt nhỏ hơn bao gồm nhiều lớp mỏng (Hình 3d). Sự gia tăng phá hủy cấu trúc của vật liệu ban đầu và tăng độ xốp của vật liệu khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng và hoạt hóa kiềm cũng tương tự như một số kết quả nghiên cứu khác [41, 42].

Đối với bột sả được xử lý ở 240°C, nếu thời gian nhiệt giảm xuống 3 giờ (Hình 3e), bề mặt ban đầu chỉ bị suy thoái tối thiểu, độ nhám và độ xốp thấp. Việc kéo dài thời gian nhiệt phân lên 10 giờ (Hình 3f) dẫn đến sự phá vỡ thêm bề mặt của các hạt xốp nhỏ hình thành sau 5 giờ xử lý thủy nhiệt. Tuy nhiên, khi thời gian kéo dài đến 15 giờ (Hình 3g), mặc dù các hạt thậm chí còn trở nên nhỏ hơn, nhưng xuất hiện xu hướng các hạt mịn làm tắc các lỗ xốp, dẫn đến sự kết tụ của các hạt. Kết quả này tương tự với kết quả nghiên cứu của Gao [43].



Hình 3. Ảnh SEM các mẫu hydrochar sả

Khi phân tán lượng bột sả khác nhau cùng trong 50 mL nước cất rồi thủy nhiệt ở 240°C trong 5 giờ, người ta đã quan sát thấy sự khác biệt đáng chú ý về tính toàn vẹn cấu trúc của bột. Cụ thể, với 4 g bột DWL (Hình 3h), cấu trúc ban đầu bị phân mảnh thành các khối nhỏ hơn, cứng hơn, mặc dù mức độ phân hủy kém rõ rệt hơn so với mẫu 6 g. Ngược lại, việc sử dụng 8 g bột DWL (Hình 3i) mang lại sự cải

thiện đáng kể về độ phân mảnh và độ xốp; tuy nhiên, việc tăng lượng DWL lên 10 g (Hình 3k) dẫn đến giảm mức độ phân hủy. Sự giảm phân hủy này có thể là do khối lượng đáng kể của nguyên liệu thô ở tỷ lệ 10 g/50 mL DW, trong đó áp suất hơi tạo ra không đủ để tương tác hiệu quả với chất nền. Ngược lại, ở tỷ lệ 4 g/50 mL DW, bột thể hiện sự phân tán loãng, dẫn đến áp suất hiệu dụng tác dụng lên vật liệu giảm đi. Đối với 8 g bã sả được xử lý trong 50 mL nước cất ở 240°C trong 10 giờ (Hình 3n1 và 3n2), bột trải qua quá trình phân hủy tương đối đồng đều, thu được vật liệu có đặc điểm là kích thước nhỏ và có độ xốp cao, khoảng 1,5 x 5 μm .

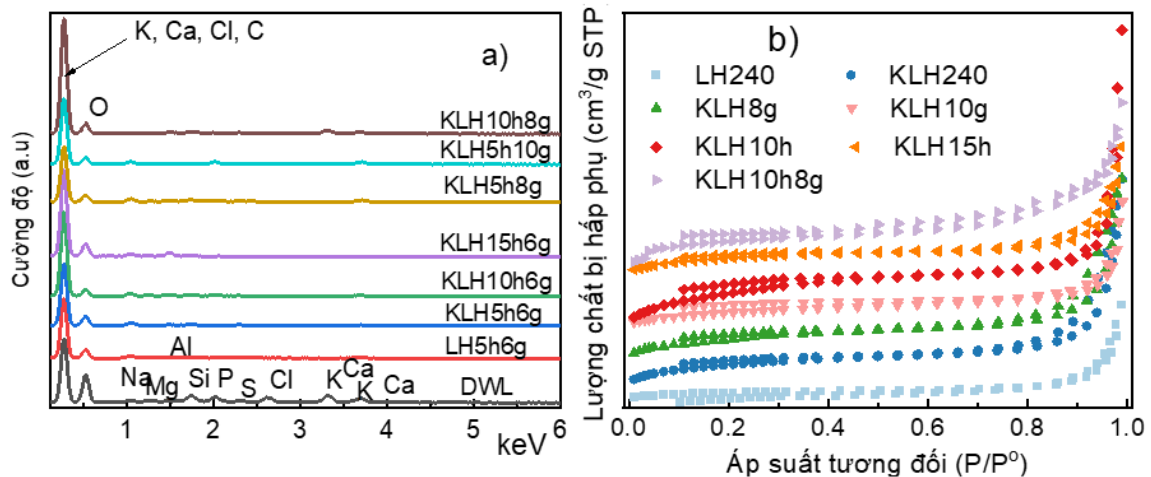
3.1.5. Đặc trưng thành phần phân hóa học mẫu than

Thành phần nguyên tố được xác định từ phổ EDS được trình bày trong Hình 4a và Bảng 3 cho thấy sự thay đổi đáng kể về hàm lượng carbon trên các mẫu. Trong mẫu DWL, hàm lượng carbon xấp xỉ 62%, kèm theo một lượng vết Na, Mg, Si, K và Ca. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng từ 200°C lên 240°C, hàm lượng cacbon tăng lần lượt từ 70,80% lên 74,43% và 76,93%, và tiếp tục tăng lên 78,01% sau khi hoạt hóa. Do đó, xử lý thủy nhiệt và hoạt hóa đã nâng cao hàm lượng cacbon so với nguyên liệu thô. Khi thời gian thủy nhiệt tăng từ 3 giờ lên 6 giờ, 10 giờ rồi hoạt hóa thì hàm lượng cacbon tăng từ 65,59% lên 78,01 và 81,85 %, nhưng giảm nhẹ xuống 75,12% khi tiếp tục tăng lên 15 giờ. Khi tỷ lệ DWL/DW trong mẫu tăng từ 4 g/50 mL lên 6 g/50 mL và 8 g/50 mL thì hàm lượng carbon tăng từ 76,57% lên 78,01% và 79,14%, nhưng khi tăng lên 10 g. /50 mL thì hàm lượng Carbon giảm xuống còn 77,82%. Mẫu xử lý thủy nhiệt với 8 g bã sả trong 50 mL nước cất ở 240°C trong 10 giờ, sau đó hoạt hóa bằng kiềm, thu được hàm lượng carbon là 84,45%. Điều này chỉ ra rằng mức độ cacbon hóa phụ thuộc vào nhiệt độ, thời gian thủy nhiệt và tỷ lệ rắn-lỏng của nguyên liệu, cũng như liệu có áp dụng hoạt hóa hay không. Nhiệt độ thủy nhiệt thấp hơn và thời gian thủy nhiệt ngắn hơn tương ứng với mức độ cacbon hóa thấp hơn; quả thực, sản phẩm thu được vẫn giữ được màu nâu của nguyên liệu ban đầu. Ngược lại, hydrochar thu được sau khi xử lý thủy nhiệt ở 240°C trong 5 giờ hoặc lâu hơn có màu đen mịn. Hàm lượng carbon của hydrochar điều chế được cao hơn nhiều so với một số nghiên cứu khác [44,45].

3.1.6. Đặc trưng cấu trúc xốp

Diện tích bề mặt riêng, độ xốp và kích thước lỗ rỗng của vật liệu tổng hợp được định lượng bằng phân tích BET, với kết quả được mô tả trong Hình 4b. S_{BET} nằm trong khoảng từ 5,81 m^2/g đến 32,66 m^2/g , tăng khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, thời gian thủy nhiệt và tỷ lệ LDW/DW tăng đến một giá trị nhất định, tương tự như sự thay đổi hàm lượng cacbon trong mẫu trong điều kiện thủy nhiệt. Vật liệu thu được

từ quá trình xử lý thủy nhiệt 8 g bột sả trong 50 mL nước cất ở 240°C trong 10 giờ, sau đó kích hoạt, cho thấy sự gia tăng đáng kể diện tích bề mặt cụ thể lên 32,66 m²/g. Những kết quả này phù hợp với kết quả từ phương pháp phân tích XRD, quang phổ Raman và SEM, chỉ ra rằng việc tăng nhiệt độ, kéo dài thời gian thủy nhiệt đến các ngưỡng cụ thể và điều chỉnh tỷ lệ DWL/DW đều tăng cường cacbon hóa, tăng độ xốp và giảm kích thước vật liệu. Tuy nhiên, thời gian thủy nhiệt kéo dài hoặc tỷ lệ DWL/DW quá cao có thể làm giảm độ xốp của sản phẩm cuối cùng. So với một số nghiên cứu khác (Bảng 4), hydrochar thường có diện tích bề mặt riêng tương đối nhỏ [46-49]. Tuy nhiên, khi được kích hoạt ở nhiệt độ cao [46] hoặc FeCl₃ [50], có thể có diện tích bề mặt riêng lớn hơn đáng kể. So với các vật liệu được hoạt hóa bằng phương pháp tương tự thì các sản phẩm thu được trong báo cáo này có diện tích bề mặt riêng cao hơn đáng kể.



Hình 4. Phổ spectrum (a) và đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitrogen của một số hydrochar sả.

Bảng 3. Đặc trưng cấu trúc xốp và bề mặt riêng của một số nghiên cứu khác

No.	Sinh khối	Tổng hợp	S _{BET} (m ² /g)	Kích thước lỗ xốp (nm)	Thể tích lỗ xốp cm ³ /g	Hấp phụ	TLTK
1	Corncob	4.0 g corncob (+4.0 g NH ₄ Cl) / 60 mL H ₂ O, khuấy 1 h, thủy nhiệt tại 220°C 24 h	14.45		0.17	Cu(II), Cr(VI)	46
2	Hydrochar pha tạp N		42.45		0.41		
3	Avermectin residue	Thủy nhiệt 180°C 2 h tốc độ khuấy từ 400 r/min,	7.22	15.3	0.05	Cd ²⁺ , Cu ²⁺	47
		Hoạt hóa bởi KHCO ₃ at 600-800	110-310	1.91-3.91	0.09-0.36		

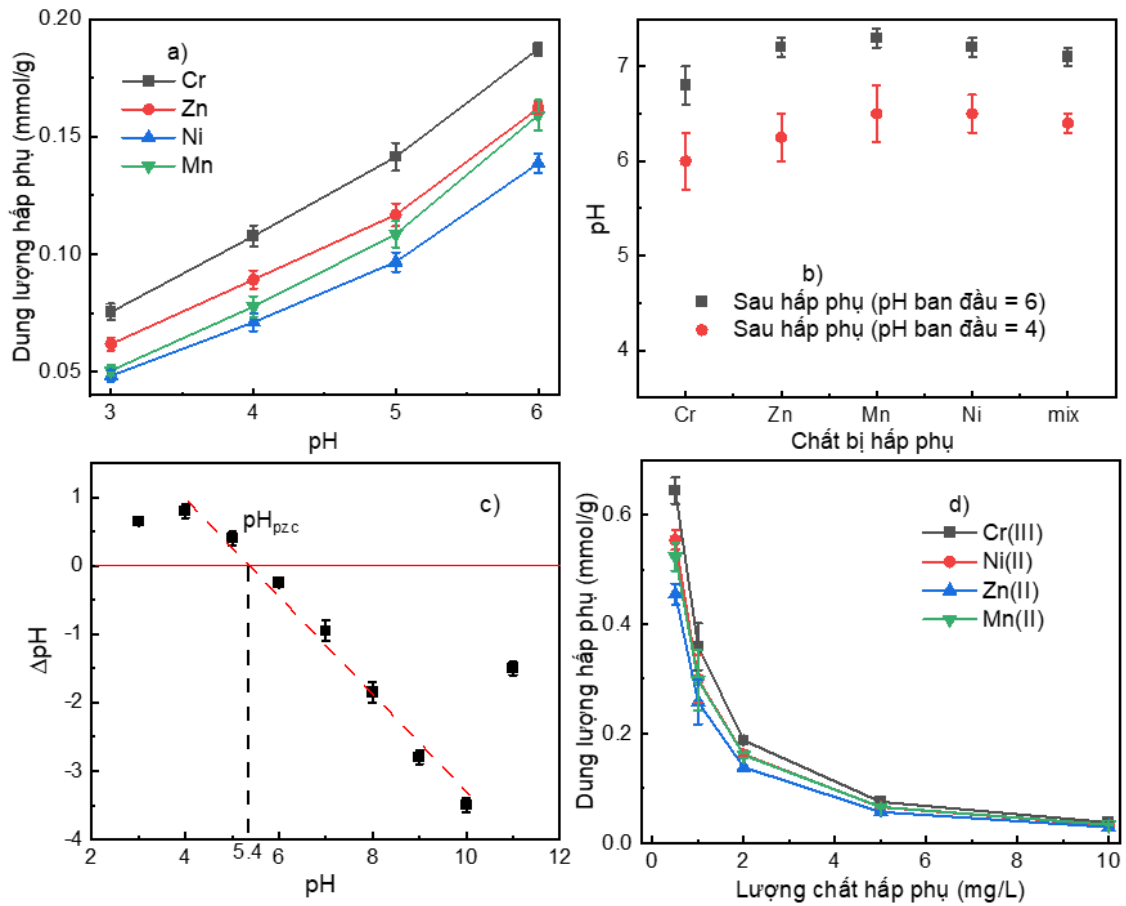
		K					
4	Hydrochars từ táo	2.00 g bột / 40 ml DW (chứa 2 mmol of KCl, KH ₂ PO ₄ , K ₂ CO ₃ , KOH), khuấy qua đêm rồi thủy nhiệt trong lò vi sóng 200°C 1,5 h	1.67 to 15.7	12.1 - 16.1		Pb ²⁺	48
5	Avocado seed hydrochar	1.5 g sinh khối./ 1 mL H ₂ O, thủy nhiệt tại 250°C 12 h	40.54	1.163	0.013	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	49
6	Vỏ trấu	Sinh khối trộn trung dung dịch 1.2 % FeCl ₃ hoặc không, thủy nhiệt tại 200°C 3 h	39.9 – 44.3			Pb ²⁺ , Cu ²⁺	50
7	DWL	LH5h6g240	5.8	26.3		Cr(III), Ni(II), Zn(II), Mn(II)	Nghiên cứu này
		KLH5h6g240	14.9	22.2			
		KLH10h6g	24.6	20.3			
		KLH15h6g	11.8	18.9			
		KLH5h8g	18.3	17.6			
		KLH5h10g	9.5	19.6			
		KLH10h8g	32.66	8.6			

Do đó, điều kiện tối ưu để sản xuất hydrochar từ bã sả chưng cất bằng phương pháp thủy nhiệt đã được thiết lập là hỗn hợp 8 g bột trong 50 mL nước cất, xử lý trong bình phản ứng 100 mL ở 240°C trong 10 giờ.

3.2. Nghiên cứu hấp phụ

3.2.1 Ảnh hưởng của pH dung dịch và lượng chất hấp phụ

Thí nghiệm tiến hành ở các pH 3, 4, 5 và 6 với lượng KLH10h8g 2.0 g/L và nồng độ mỗi ion hoặc tổng các ion 20 mg/L tại 25°C và 3 h. Kết quả thực nghiệm và pH dung dịch sau hấp phụ được trình bày ở hình 5a và 5b.



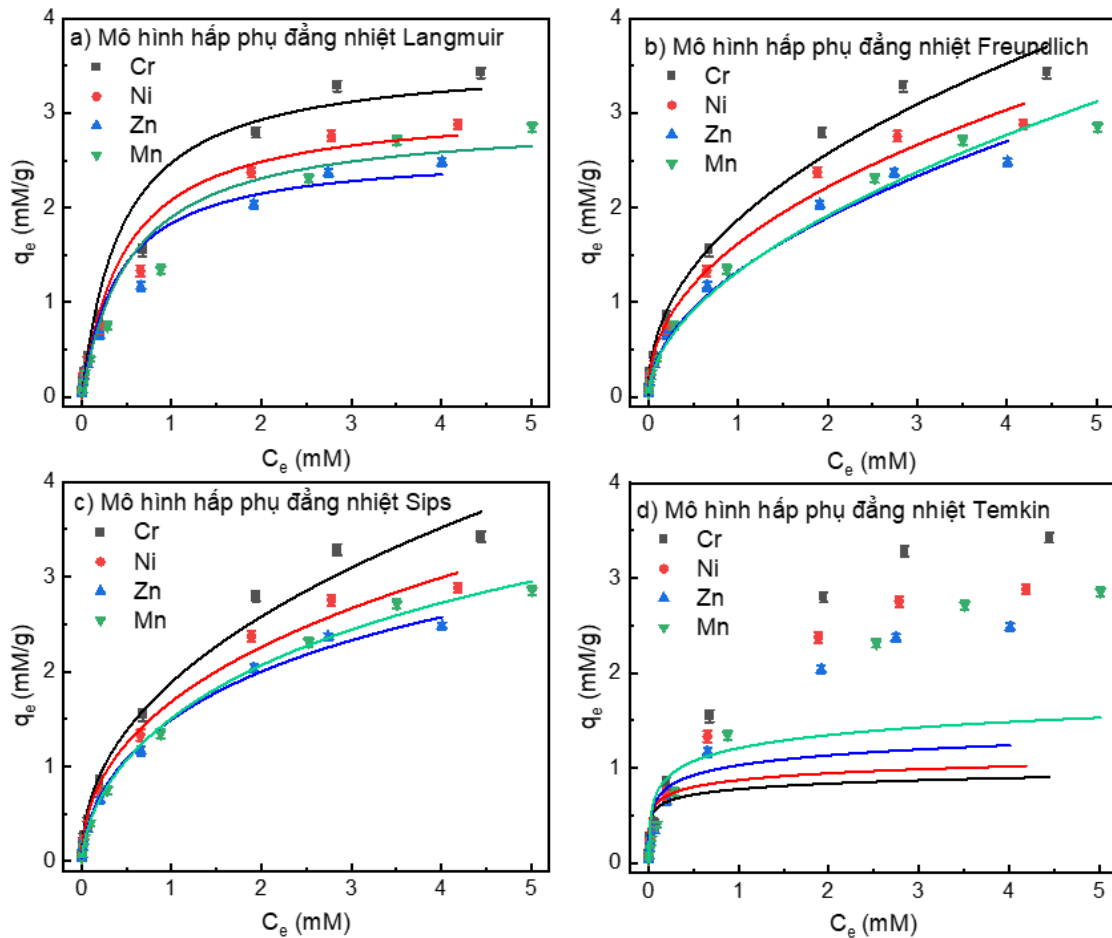
Hình 5. Hiệu suất hấp phụ tại các pH khác nhau (a), pH dung dịch trước và sau hấp phụ (b), điểm đẳng điện của KLH10h8g (c) và hiệu suất hấp phụ khi hàm lượng vật liệu khác nhau (d).

Hình 5a cho thấy, tại pH 3, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại đều rất thấp. Khi pH dung dịch tăng, hiệu suất hấp phụ tăng. Điều này có thể do trong dung dịch pH thấp, lượng ion H^+ lớn, xảy ra hấp phụ cạnh tranh với các ion kim loại, pH tăng thì lượng H^+ cũng giảm dần nên khả năng hấp phụ các ion kim loại với điện tích lớn hơn tăng dần. Nghiên cứu chỉ tiến hành tới pH 6 do ở pH lớn hơn, ion Cr(III) bị hydroxide hóa. Hình 5b cho thấy, sau hấp phụ, pH dung dịch đều tăng tới quanh giá trị pH 7, chứng tỏ H^+ trong dung dịch cũng bị hấp phụ đồng thời với các cation, điều này cho phép kết luận hấp phụ cạnh tranh của H^+ là có và vẫn xảy ra đồng thời với hấp phụ ion kim loại, là cơ sở cho dự đoán khả năng hấp phụ đồng thời nhiều ion. Hơn nữa, theo kết quả xác định điểm đẳng điện hình 5c, KLH10h8g có $pH_{pzc} = 5,4$, do đó khi pH tăng thì điện tích bề mặt cũng giảm dần độ dương điện đến chuyển hẳn sang âm ở pH 6, do đó, khả năng hấp phụ do lực hút tĩnh điện giữa KLH10h8g với các ion kim loại tăng. Theo kết quả này pH 6 được chọn làm pH chung cho nghiên cứu.

Hình 5d cho thấy, hàm lượng vật liệu tăng thì hiệu suất hấp phụ tăng, do diện tích bề mặt tăng, số vị trí có khả năng xảy ra hấp phụ tăng, tuy nhiên, ở nồng độ 5-10 g/L, hiệu suất tăng không đáng kể chứng tỏ các ion kim loại đã bị hấp phụ tối đa, việc tăng lượng vật liệu là không cần thiết.

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại ban đầu. Nghiên cứu các thuyết hấp phụ đẳng nhiệt.

Dung dịch các ion kim loại có nồng độ 10 mg/L tới 500 mg/L và dung dịch hỗn hợp 4 ion với hàm lượng 5-50 mg/L/ion đã được nghiên cứu hấp phụ bởi 2.0 g/L vật liệu KLH10h8g trong dung dịch có pH 6 tại nhiệt độ 25°C và 4 h. Các dữ liệu thực nghiệm được áp dụng theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Sips và Temkin theo các phương trình (4-7) được biểu diễn trên hình 6 (hấp phụ đơn ion). Các thông tin đẳng nhiệt hấp phụ được trình bày ở bảng 4.



Hình 6. Sự ảnh hưởng của nồng độ đầu của chất bị hấp phụ và mô hình hóa theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn ion Cr (III), Zn (II) Ni (II), and Mn (II) trên bề mặt KLH10h8g (2.0 g/L) pH 6.

Table 4: Các thông số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của sự hấp phụ độc lập các ion Cr(III), Zn(II), Ni(II) và Mn(II) trên KLH10h8g.

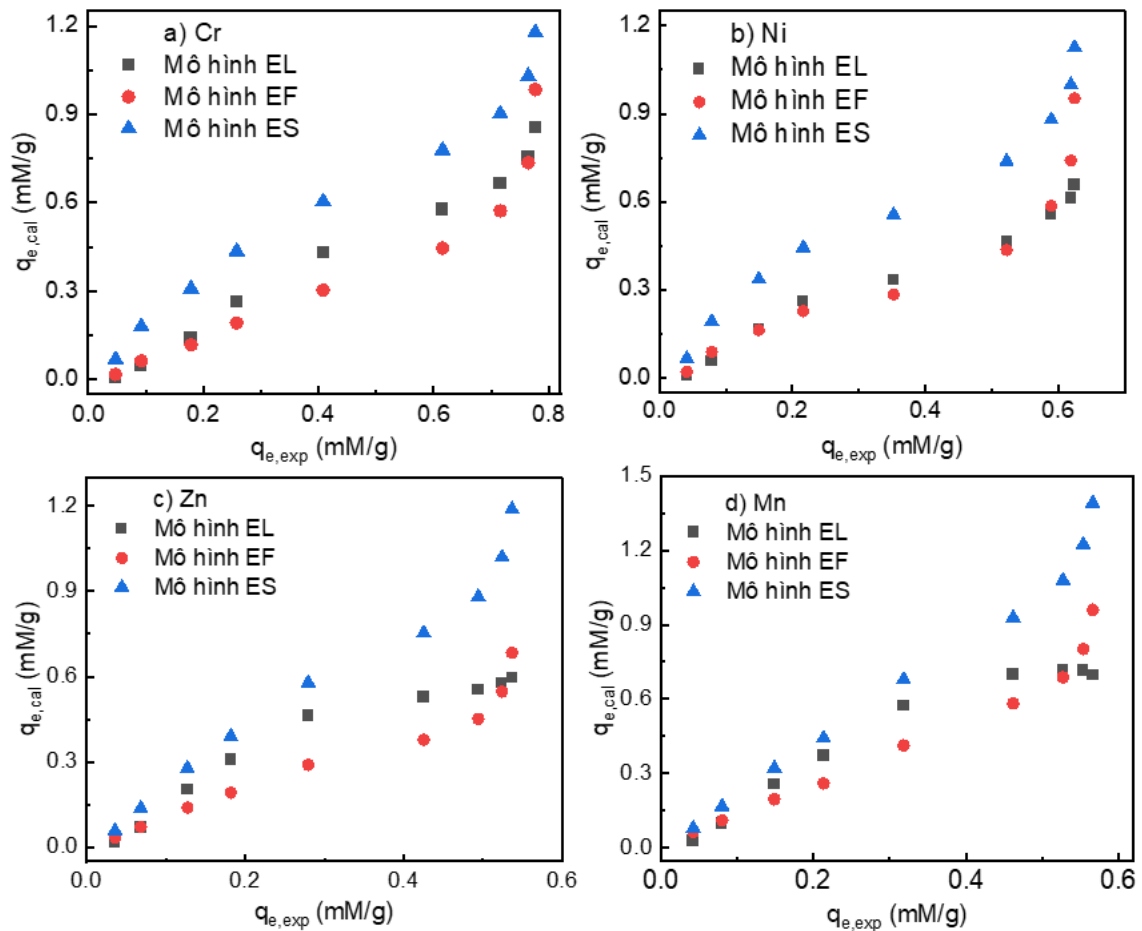
Mô hình	Thông số	Cr(III)	Ni(II)	Zn(II)	Mn(II)
Langmuir	$q_{m, \text{exp}}$ (mmol/g)	3,43	2,88	2,48	2,86
	K_L (mM^{-1})	2,24	2,08	2,42	1,83
	$q_{m, \text{cal}}$ (mmol/g)	3,59	3,08	2,59	2,94
	Sai số q_m (%)	4,67	6,77	4,60	2,83
	R^2	0,922	0,918	0,954	0,946
Freundlich	n_F	0,456	0,453	0,512	0,533
	K_F ($\text{mmol}^{1-n_F} \cdot \text{L}^{n_F}, \text{g}^{-1}$)	1,87	1,62	1,33	1,32
	R^2	0,987	0,993	0,992	0,992
Sips	$q_{m, \text{cal}}$ (mmol/g)	87,77	16,87	5,82	6,76
	Độ bội của $q_{m, \text{cal}}$ so với $q_{m, \text{exp}}$	25,63	5,85	2,35	2,36
	K_s ($\text{mmol}^{1-n_s} \cdot \text{L}^{n_s}, \text{g}^{-1}$)	1,93	1,87	2,01	1,94
	b_s ($\text{mmol/L})^{-n_s}$	0,02	0,11	0,35	0,29
	n_s	0,462	0,479	0,598	0,616
	R^2	0,988	0,994	0,998	0,998
Temkin	B (mmol/g)	0,08	0,10	0,15	0,20
	K_T (mM^{-1})	10341,14	4447,43	901,25	439,76
	R^2	0,369	0,456	0,629	0,678

Như vậy, dung lượng hấp phụ tăng khi tăng nồng độ đầu của các ion kim loại. Sự phù hợp theo các mô hình động học dựa trên giá trị R^2 cho thấy mức độ phù hợp tăng theo thứ tự Temkin < Langmuir < Freundlich ~ Sips. Mặc dù R^2 đạt tới 0,918 – 0,954 nhưng thấp hơn nhiều so với 0,99 trong mô hình Freundlich hay Sips, tuy nhiên, $q_{m, \text{cal}}$ sai số khá nhỏ so với $q_{e, \text{exp}}$, 2,83-6,77 %. Trong khi đó mô hình Sips có R^2 cao nhất nhưng $q_{m, \text{cal}}$ lại sai số rất lớn so với $q_{e, \text{exp}}$, gấp 2,35 tới 25,63 lần, điều này cho thấy mô hình Sips có điểm không phù hợp. Vì vậy, có thể kết luận rằng các quá trình hấp phụ đơn ion trên KLH10h8g tuân theo mô hình Freundlich và có mức độ phù hợp nhất định với mô hình Langmuir. Kết quả này gợi ý rằng bề mặt KLH10h8g không đồng nhất, các ion kim loại hấp phụ hóa học ở lớp đầu tiên và hấp phụ vật lý ở các lớp tiếp theo thành đa lớp ion trên bề mặt KLH10h8g. Giá trị K_F tăng theo thứ tự Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Cr(III), phù hợp với sự tăng dung lượng hấp phụ cực đại, giá trị n_F cũng tăng theo thứ tự ngược lại cũng góp phần khẳng định kết luận, đồng thời giá trị $n_F = 0,453$ tới 0,617 cho thấy sự hấp phụ là thuận lợi [50].

Về khả năng hấp phụ, thường chịu nhiều yếu tố ảnh hưởng như chỉ số liên kết cộng hóa trị (χ_{mr}^2), chỉ số ion (Z^2/r), điện tích ion. S.S. Zamil [52] đã xác định được rằng chỉ số liên kết cộng hóa trị ảnh hưởng 69% tới giá trị q_{max} . Tương tự, F. Batoo et al [53] cũng nhận mạnh, chỉ số liên kết cộng hóa trị càng lớn dung lượng hấp phụ

càng lớn. Trong nghiên cứu này, với các tìon hóa trị II, dung lượng hấp phụ cực đại đã xác định được theo thứ tự $Mn(II) < Zn(II) < Ni(II)$, phản ánh sự phù hợp với sự tăng chỉ số liên kết cộng hóa trị (2,015, 1,994 and 2,517) và chỉ số ion (5,40, 5,97 and 5,79), phù hợp với một số kết quả nghiên cứu trước [54]. Với ion $Cr(III)$, chỉ số liên kết cộng hóa trị không phải lớn nhất nhưng lực phân cực cation lại lớn nhất và có điện tích ion lớn nhất, dẫn tới chỉ số ion lớn nhất, do đó khả năng bị hấp phụ lớn nhất và dung lượng hấp phụ lớn nhất. Tuy tại pH 6, $Cr(III)$ không tồn tại dạng Cr^{3+} mà bị thủy phân thành dạng $Cr(OH)^{2+}$, điện tích sẽ giảm nhưng nhóm OH có thể làm tăng tương tác với bề mặt KLH10h8h dẫn tới tăng hấp phụ. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu trước đó [55-57].

Dữ liệu hấp phụ đồng thời các cation kim loại tại nồng độ đầu khác nhau được fit theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ hỗn hợp EL, EF và ES, biểu diễn ở hình 7.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn $q_{e,cal}$ theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ hỗn hợp EL, EF, ES theo $q_{e,exp}$ của hấp phụ hỗn hợp các ion Cr (III), Zn (II) Ni (II), và Mn (II) trên bề mặt KLH10h8g (2,0 g/L) pH 6.

Hình 7 dễ dàng thấy rằng, $q_{e,cal}$ và $q_{e,exp}$ khá là khác nhau. Kết quả này có thể do các tính toán gần đúng khi dùng các giá trị (K, n, q_m) từ hấp phụ đơn áp dụng vào

phương trình hấp phụ hỗn hợp và giả thiết $a_{ij} = 1$, vì thực tế chắc chắn có sự tương tác giữa các ion cùng loại và khác loại khi cùng tồn tại trong một dung dịch, đặc biệt khi nồng độ tăng. Để điều chỉnh kết quả này, một số tác giả đưa ra hệ số điều chỉnh P_i trong mô hình EL, gọi là mô hình Langmuir mở rộng điều chỉnh (MEL) [26, 58], phương trình biểu diễn như sau:

$$q_{e,i}^{MEL} = \frac{1}{P_{L,i}} \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,i} C_{e,j}} = \frac{1}{P_{L,i}} q_{e,i}^{EL} \quad (18)$$

CHugns tôi cũng tương tự áp dụng hệ số P_i trong mô hình EF và ES, gọi là các phương trình MEF và MES như sau:

$$q_{e,i}^{MEF} = \frac{1}{P_{F,i}} K_{F,i} C_{e,i} (\sum_{j=1}^n C_{e,j})^{n_i-1} = \frac{1}{P_{F,i}} q_{e,i}^{EF} \quad (19)$$

$$q_{e,i}^{MES} = \frac{1}{P_{S,i}} \frac{K_{S,i} C_{e,i}^{n_{s,i}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_{s,j} C_{e,j}^{n_{s,j}}} = \frac{1}{P_{S,i}} q_{e,i}^{ES} \quad (20)$$

P_i được xác định bằng cách fitting $q_{e,cal}$ và $q_{e,exp}$ theo mối quan hệ tuyến tính $q_{e,cal} = a \cdot q_{e,exp}$ bằng phần mềm origin nhằm giảm thiểu sai số. Mức độ phù hợp được xem xét theo các chỉ số RSME (root mean square error, độ lệch chuẩn của sai số) và χ^2 xác định theo các phương trình sau [59]:

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,i,exp} - q_{e,i,cal})^2}{N}} \quad (21)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|q_{e,i,exp} - q_{e,i,cal}|^2}{q_{e,i,exp}} \quad (22)$$

Với N là số điểm thí nghiệm. RMSE và χ^2 càng nhỏ mức độ phù hợp càng cao. Kết quả tính toán được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Hệ số điều chỉnh của chất bị hấp phụ I và phân tích sai số theo các mô hình hấp phụ đồng thời hỗn hợp các ion (MEL, MEF and MES).

Mô hình Thông số	MEL			MEF			MES		
	P_i	RMSE	χ^2	P_i	RMSE	χ^2	P_i	RMSE	χ^2
Cr(III)	0,997	0,042	1,893	0,939	0,115	2,356	1,384	0,047	1,276
Ni(II)	0,980	0,033	1,730	1,134	0,096	1,793	1,623	0,047	1,524

Zn(II)	1,193	0,052	2,149	1,050	0,049	0,660	1,970	0,032	0,789
Mn(II)	1,389	0,049	1,680	1,425	0,045	0,810	2,190	0,029	0,570

Kết quả bảng 4 cho thấy, với sự hấp phụ Cr(III) và Ni(II), giá trị RMSE tăng theo thứ tự MEL<MES<MEF nhưng giá trị χ^2 tăng theo thứ tự MES<MEL<MEF, trong đó, giá trị RMSE của mô hình MES lớn hơn không đáng kể mô hình MEL (0,047 so với 0,042 và 0,033) so với mô hình MEF (0,096 và 0,115). Điều đó chứng tỏ rằng dữ liệu thực nghiệm không phù hợp mô hình MEF, phù hợp nhất với mô hình MES. Với Mn(II), giá trị RMSE và χ^2 theo mô hình MES đều nhỏ nhất. Với ion Zn(II), giá trị χ^2 nhỏ nhất theo mô hình MES và giá trị RMSE nhỏ nhất theo mô hình MEF (0,66 so với 0,79 theo mô hình MES và 2,15 của mô hình MEL) hay giá trị RMSE theo mô hình MES lớn hơn MEF không đáng kể. Như vậy, nói chung, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ hỗn hợp MES có sự phù hợp tốt nhất với dữ liệu thực nghiệm. Giá trị $q_{e,exp}$ cho mỗi ion cũng tăng theo trật tự trong hấp phụ đơn ion, Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Cr(III). Nghĩa là, khả năng bị hấp phụ của các ion khi cùng có mặt trong dung dịch cũng bị ảnh hưởng bởi các chỉ số cộng hóa trị, chỉ số ion và mức độ phân cực hóa cation. Hơn nữa, trong hệ đa thành phần, sự có mặt của các ion khác nhau cũng dẫn tới tương tác giữa các ion có thể làm giảm khả năng bị hấp phụ. Khả năng này được đánh giá dựa trên tỉ số giữa khả năng hấp phụ của từng ion trong hấp phụ đa thành phần ($q_{max, m}$) so với khả năng hấp phụ của từng ion ($q_{max, s}$) [60]. Nếu $q_{max, m}/q_{max, s} > 1$ thì quá trình hấp phụ được tăng cường khi có mặt các ion kim loại khác; nếu $q_{max, m}/q_{max, s} = 1$ thì ion kim loại bị hấp phụ không bị ảnh hưởng bởi các ion khác; còn nếu $q_{max, m}/q_{max, s} < 1$ thì quá trình hấp phụ được hoàn thành bởi các ion kim loại khác. Các tỷ số $q_{max, m}/q_{max, s}$ được tính toán và liệt kê trong Bảng 5.

Bảng 5. Tỷ lệ $q_{max, m}/q_{max, s}$ của Cr (III), Zn (II) Ni (II) và Mn (II) trên 2 g/L KLH10h8g tại nồng độ ban đầu khác nhau (pH 6, 240 phút, 298K)

C _o (mg/L)	$q_{max, m}/q_{max, s}$			
	Cr	Ni	Zn	Mn
5	1,0037	0,9975	0,9752	0,9735
10	0,9847	0,9576	0,9368	0,9256
20	0,9645	0,9227	0,8878	0,8758
30	0,9346	0,8995	0,8568	0,8492
50	0,9219	0,8852	0,7966	0,7730
100	0,7854	0,7497	0,7095	0,6347

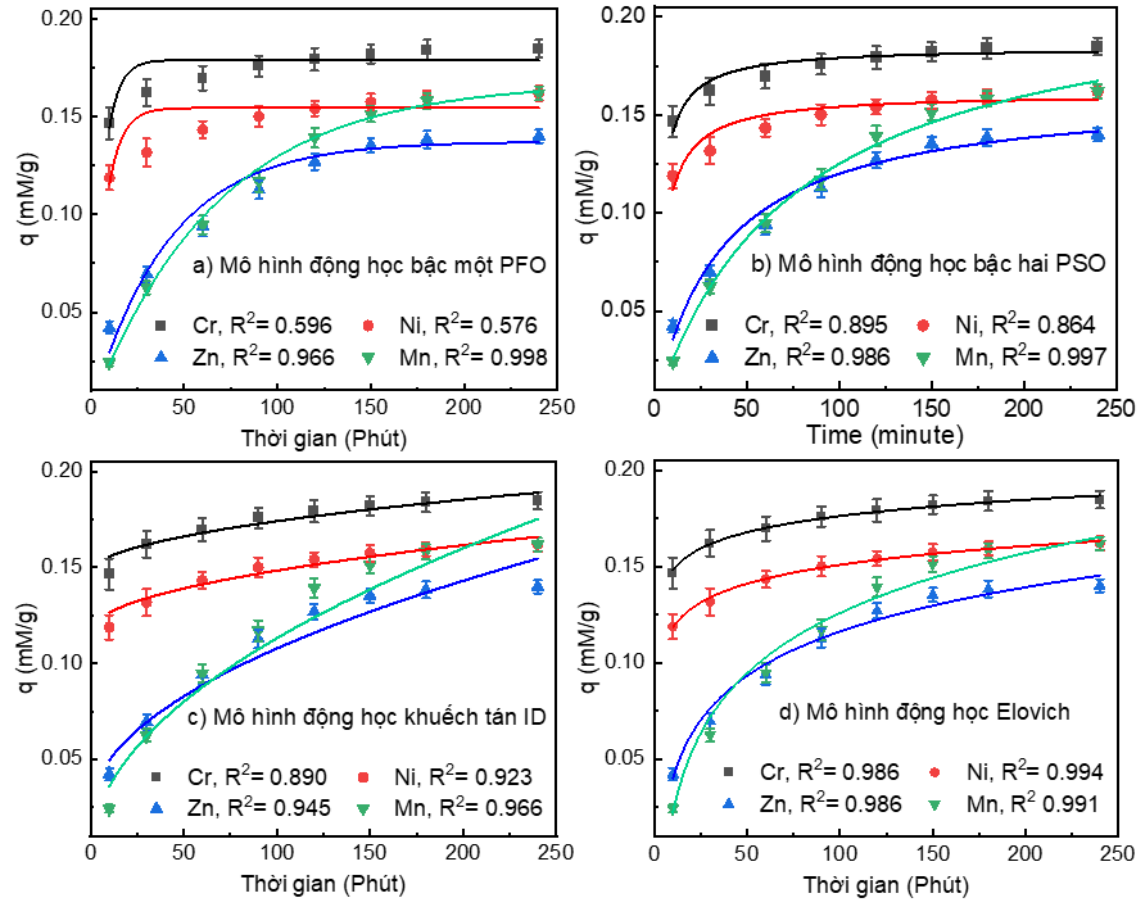
Bảng 5 cho thấy tỷ lệ $q_{max, m}/q_{max, s}$ của Cr (III), Zn (II), Ni (II) và Mn (II) trên 2 g/L KLH10h8g ở các nồng độ ban đầu khác nhau (pH 5, 240 phút, 298 K) nhỏ hơn 1, ngoại trừ Cr(III) ở nồng độ ban đầu là 5 mg/L. Kết quả này chỉ ra rằng sự có mặt của các ion cạnh tranh dẫn đến sự hấp phụ cạnh tranh, do đó làm giảm giá trị $q_{max, m}$ so với $q_{max, s}$. Tỷ lệ có xu hướng giảm dần khi nồng độ ion tổng số trong dung dịch tăng lên, mức giảm theo thứ tự: Cr (III) < Ni (II) < Zn (II) < Mn (II). Điều này cho

thấy rằng Cr (III) gặp ít sự cạnh tranh nhất, với mức giảm từ 1,5% đến 6,5%, trong khi Mn (II) gặp phải sự cạnh tranh rõ rệt nhất, với mức giảm từ 2,6% đến 15,1%. Mặc dù mức giảm này tương đối nhỏ nhưng khả năng hấp phụ tổng các ion trong dung dịch hỗn hợp vẫn nằm trong giới hạn của khả năng hấp phụ đơn ion ở nồng độ ban đầu tương đương.

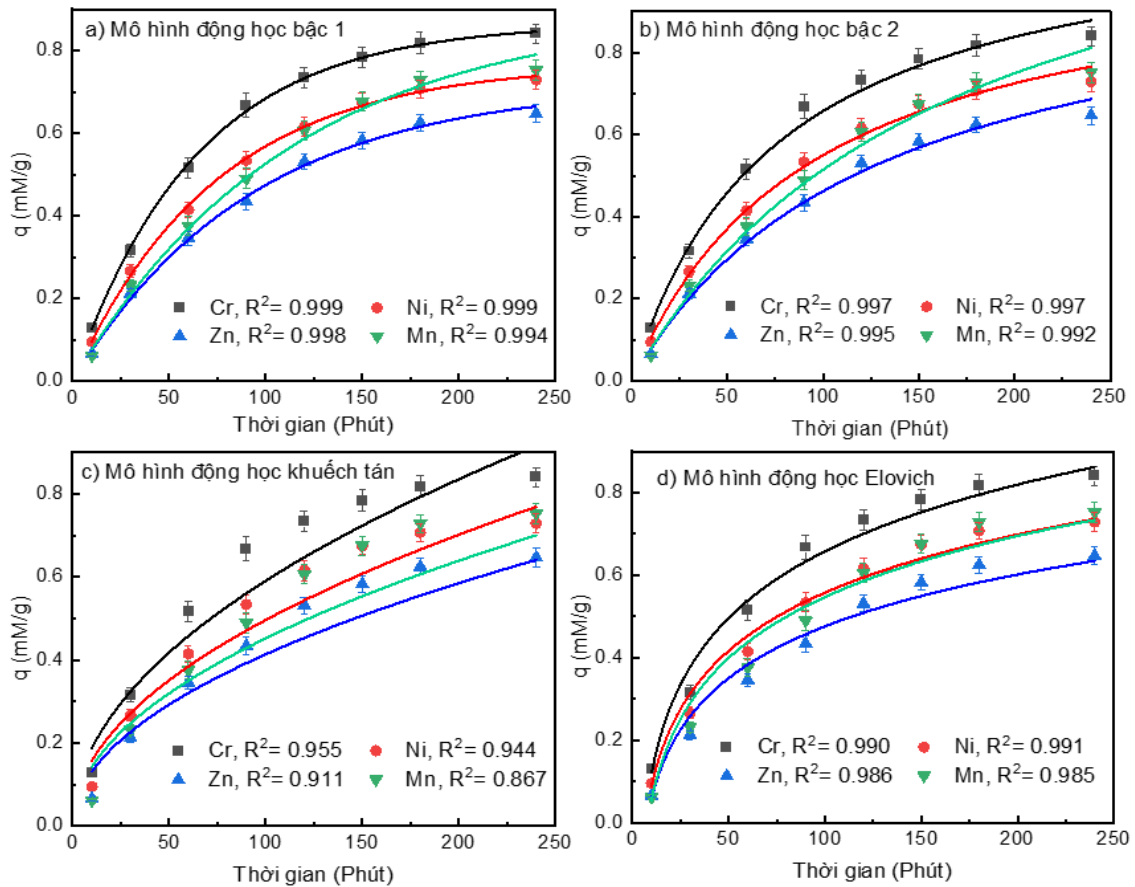
Sự hấp phụ cạnh tranh giữa các ion bị ảnh hưởng chủ yếu bởi đặc trưng của từng ion. Các yếu tố như bán kính thủy động lực học, độ âm điện, điện tích, chỉ số cộng hóa trị, chỉ số ion và khả năng phân cực cation, như đã thảo luận trước đây, đóng một vai trò quan trọng. Hơn nữa, khả năng cạnh tranh cũng có thể được điều chỉnh bởi thế khử tiêu chuẩn của các ion tương ứng, với thế khử cao hơn tương ứng với ái lực lớn hơn đối với chất hấp phụ. Thế khử tiêu chuẩn của Cr (III), Zn (II), Ni (II) và Mn (II) lần lượt là -0,74 V, -0,26 V, -0,76 V, và -1,17 V. Do đó, năng lực cạnh tranh tăng theo thứ tự từ Ni (II) đến Zn (II) đến Mn (II), điều này là hợp lý. Tuy nhiên, mối quan hệ giữa Cr (III) và Ni (II) có một ngoại lệ, vì Ni (II) thể hiện ái lực cao hơn Cr (III). Tuy nhiên, điện tích ion của Cr(III) lớn hơn đáng kể so với Ni(II), dẫn đến khả năng hấp phụ Cr(III) vượt trội và do đó làm giảm sự cạnh tranh. Xu hướng tương tự đã được ghi nhận trong tài liệu [55, 61,62], mặc dù thứ hạng nhất định có thể không ổn định do ảnh hưởng của các chất hấp phụ khác nhau, có thể dẫn đến sự khác biệt trong tương tác với các ion.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ tới sự hấp phụ các ion kim loại nặng. Nghiên cứu động học và nhiệt động học hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tới sự hấp phụ các ion kim loại được tiến hành với các dung dịch đơn ion 20 và 100 mg/L/ion, dung dịch hỗn hợp các ion nồng độ 5 -25 mg/L/ion bởi 2 g/L KLH10h8g tới 240 phút. Dữ liệu thực nghiệm được áp dụng theo các mô hình động học PFO, PSO, ID và Elovich theo các phương trình 8-11. Kết quả được thể hiện trong Hình 8,9 (đơn in) và hình 10,11,12 (hỗn hợp các ion). Kết quả tính toán được thể hiện trong bảng 6.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ theo các mô hình động học của hấp phụ đơn ion Cr (III), Zn (II) Ni (II) và Mn (II) 20 mg/L trên 2 g/L KLH10h8g



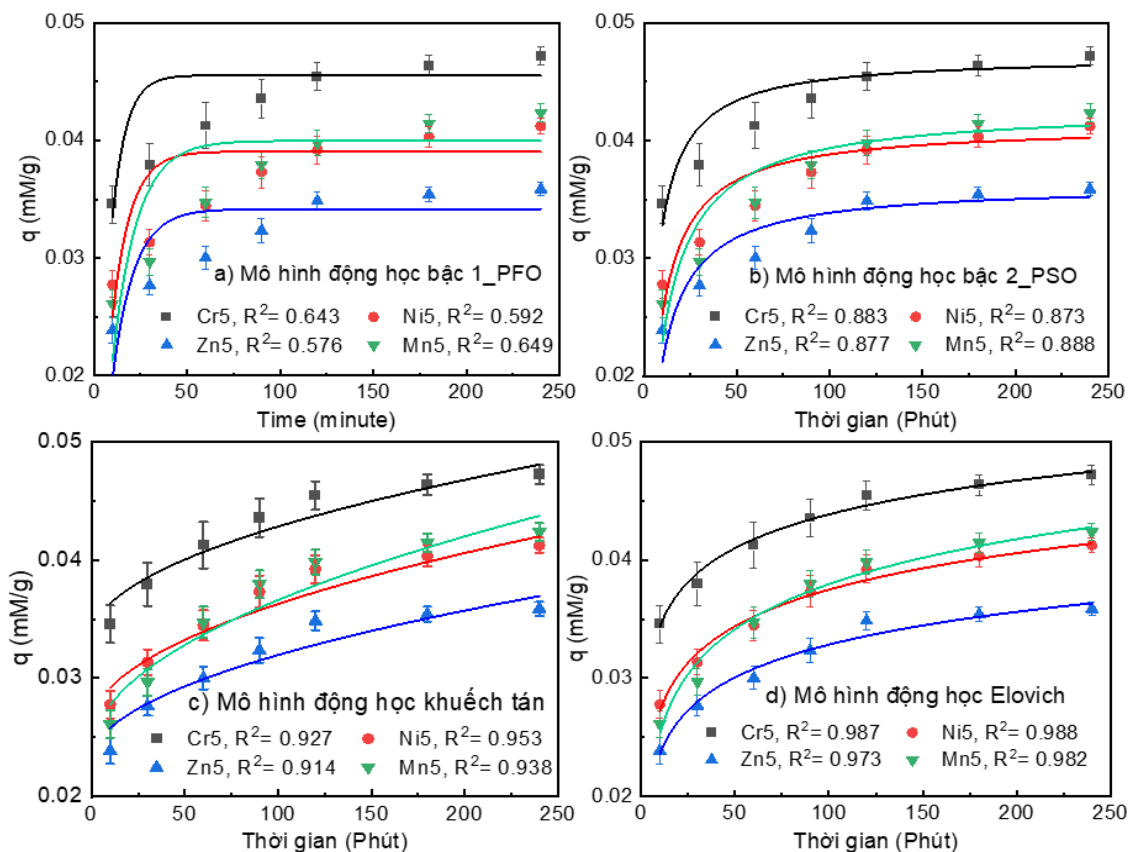
Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ theo các mô hình động học của hấp phụ đơn ion Cr (III), Zn (II) Ni (II) và Mn (II) 100 mg/L trên 2 g/L KLH10h8g

Hình 8 và 9 cho thấy, quá trình hấp phụ các ion Ni(II) và Cr(III) diễn ra nhanh chóng, đạt khoảng 75% nồng độ ban đầu chỉ trong vòng 10 phút và sau đó tăng lên khoảng 99% sau 240 phút. Ngược lại, quá trình hấp phụ các ion Zn(II) và Mn(II) chậm hơn đáng kể, chỉ đạt 13-28% nồng độ ban đầu sau 10 phút, mặc dù sau đó tăng tốc, đạt khoảng 95-96% sau 240 phút. Do đó, các đặc tính riêng biệt của từng ion ảnh hưởng đáng kể đến cả tốc độ và khả năng hấp phụ.

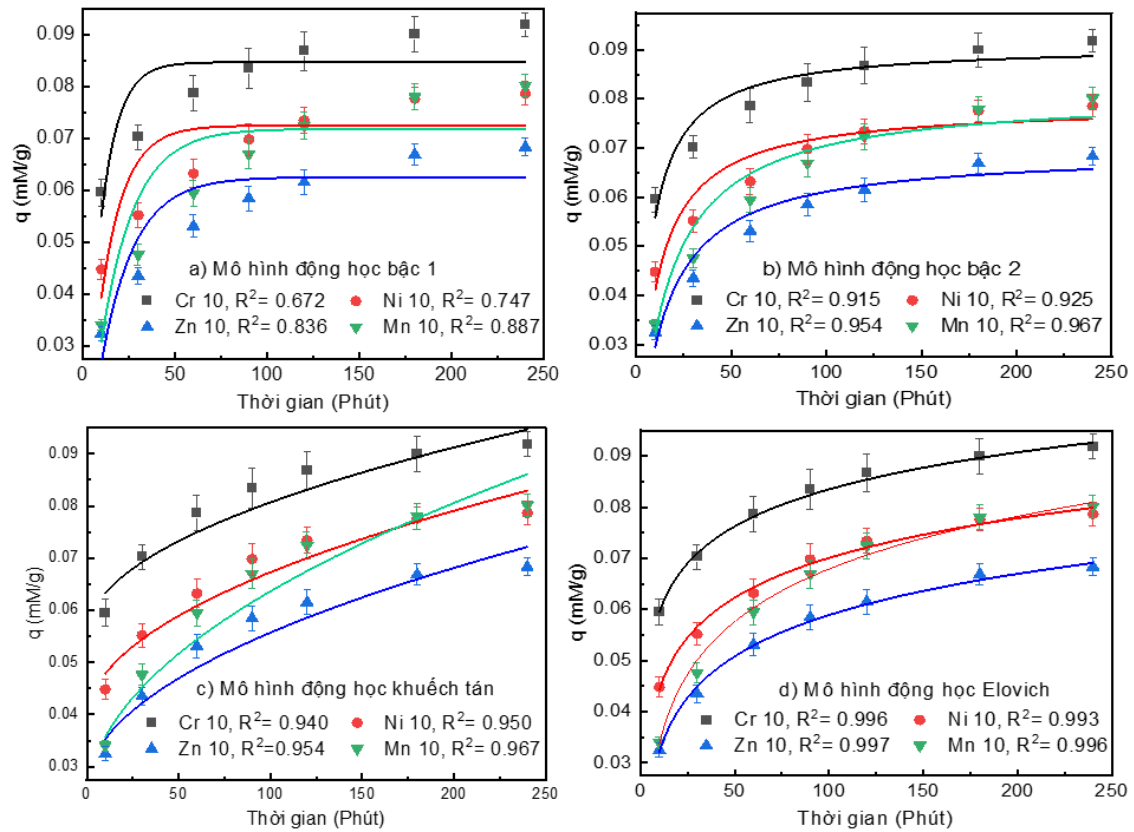
Các phân tích động học của quá trình hấp phụ, được đánh giá thông qua các mô hình lý thuyết khác nhau, chỉ ra rằng sự phù hợp tương ứng với các mô hình động học khuếch tán là yếu nhất. Phát hiện này cho thấy rằng sự hấp phụ của các ion kim loại trên bề mặt chất hấp phụ chủ yếu bị hạn chế bởi giai đoạn tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Đáng chú ý, ở nồng độ ban đầu là 20 mg/L mỗi ion, sự hấp phụ của Mn(II) phù hợp tốt với cả ba mô hình động học bậc một ($R^2 = 0,996$), mô hình động học bậc hai- mô hình thứ tự ($R^2 = 0,994$) và mô hình Elovich ($R^2 = 0,985$). Sự hấp phụ Ni(II) phù hợp tốt với cả mô hình bậc hai và mô hình Elovich ($R^2 = 0,982$), trong khi sự hấp phụ của Cr(III) và Zn(II) cho thấy sự phù hợp tốt nhất với mô hình Elovich [25]. Sự phù hợp vượt trội với các mô hình

bậc hai và Elovich chỉ ra rằng các tương tác liên quan chủ yếu có bản chất hóa học, với bề mặt hấp phụ không đồng nhất. Hơn nữa, việc tăng nồng độ ban đầu của các ion kim loại lên 100 mg/L mỗi ion (Hình 9), đã tăng sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm với các mô hình lý thuyết. Mặc dù mô hình động học khuếch tán vẫn là mô hình kém phù hợp nhất nhưng giá trị R^2 đã cải thiện trong khoảng từ 0,87 đến 0,96. Cả mô hình động học bậc một và bậc hai đều lớn hơn 0,99 (0,991-0,997 đối với mô hình động học bậc 1 và 0,994-0,999 đối với mô hình động học bậc 2), lớn hơn cả mô hình Elovich, tuy R^2 theo mô hình Elovich vẫn đạt 0,989-0,992. Điều này cho thấy nồng độ ban đầu cũng có ảnh hưởng đến động học của quá trình; khi nồng độ ban đầu tăng lên thì xác suất xảy ra tương tác vật lý cũng tăng lên. Điều này có thể là do mật độ ion tăng lên và giảm đáng kể khoảng cách giữa các ion, do đó tăng cường tác động của các tương tác vật lý. Kết quả là, sự phù hợp của mô hình bậc một cho thấy sự gia tăng rõ rệt, trong khi các tương tác hóa học vốn có duy trì sự phù hợp cho mô hình bậc hai và mô hình Elovich.

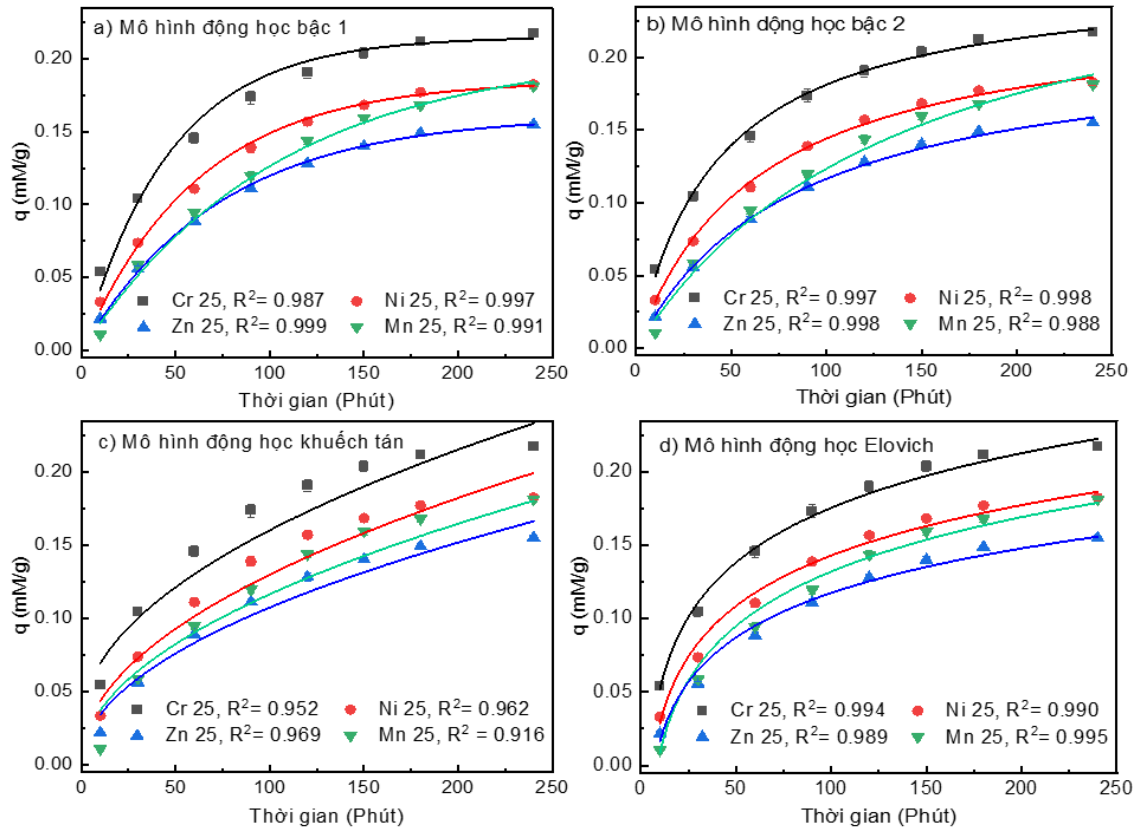
Các thí nghiệm hấp phụ đồng thời được thực hiện với các dung dịch hỗn hợp có nồng độ 5 mg/L mỗi ion (Hình 10), 10 mg/L mỗi ion (Hình 11) và 25 mg/L mỗi ion (Hình 12), KLH10h8g 2 g/L ở pH 5 và 298 K theo thời gian. Dữ liệu hấp phụ thực nghiệm được phân tích theo dạng phi tuyến của các mô hình động học khác nhau, như được trình bày chi tiết trong Bảng 5.



Hình 10. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ theo các mô hình động học của hấp phụ đồng thời các ion Cr (III), Zn (II) Ni (II) và Mn (II) 5 mg/L trên 2 g/L KLH10h8g



Hình 11. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ theo các mô hình động học của hấp phụ đồng thời các ion Cr (III), Zn (II) Ni (II) và Mn (II) 10 mg/L trên 2 g/L KLH10h8g



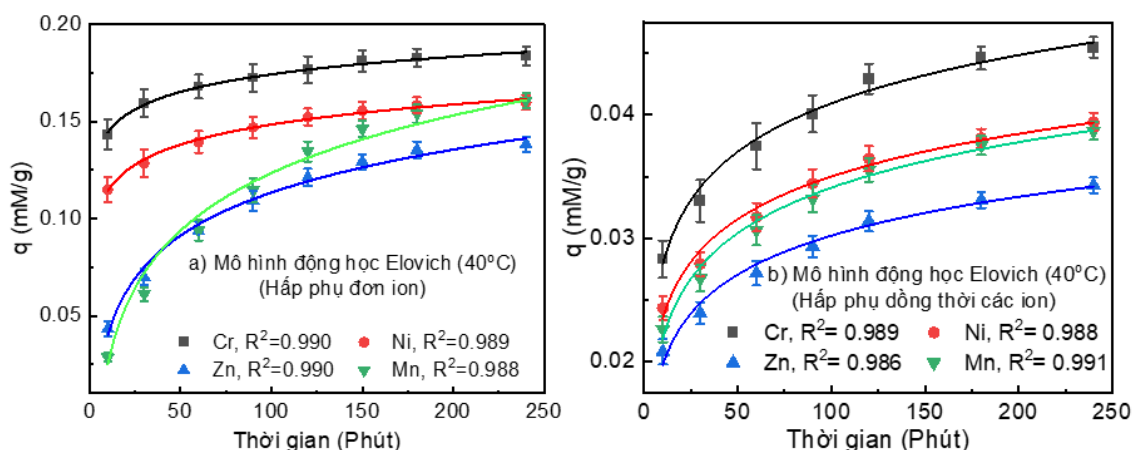
Hình 12. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ theo các mô hình động học của hấp phụ đồng thời các ion Cr (III), Zn (II) Ni (II) và Mn (II) 25 mg/L trên 2 g/L KLH10h8g

Sự có mặt đồng thời của bốn loại ion trong dung dịch, mỗi loại có nồng độ 5 g/L (dẫn đến nồng độ tổng cộng là 20 mg/L, tương đương với một dung dịch ion duy nhất là 20 mg/L mỗi ion), dẫn đến sự thay đổi động lực hấp phụ của từng ion theo thời gian, so với sự hấp phụ của từng ion riêng lẻ. Sau 10 phút tiếp xúc, hiệu suất hấp phụ Cr(III) và Ni(II) giảm xuống lần lượt là 72,71% và 66,60%. Ngược lại, hiệu suất của Zn(II) và Mn(II) tăng lên đáng kể, đạt 64,16% và 58,87%. Sau 240 phút, hiệu suất hấp phụ đối với Cr(III), Ni(II) và Zn(II) lần lượt đạt 99,20%, 98,68% và 96,33%, cho thấy sự cải thiện so với hấp phụ ion đơn lẻ; tuy nhiên, hiệu suất của Mn(II) giảm xuống còn 93,73%. Mặc dù thứ tự khả năng hấp phụ giữa các ion kim loại vẫn phù hợp với thứ tự quan sát được trong quá trình hấp phụ đơn ion, nhưng khả năng hấp phụ của mỗi ion thay đổi, đặc biệt là sự gia tăng hiệu quả hấp phụ ở giai đoạn đầu.

Khi nồng độ ban đầu của mỗi ion tăng lên 10 mg/L và sau đó là 25 mg/L (Hình 11 và Hình 12), mối tương quan giữa dữ liệu thực nghiệm và các mô hình lý thuyết được tăng cường, tương tự với các quan sát từ các nghiên cứu hấp phụ ion riêng lẻ. Ở nồng độ ban đầu là 10 mg/L mỗi ion trong dung dịch hỗn hợp, giá trị R^2 theo mô hình Elovich vẫn lớn nhất, vượt trội đáng kể so với các mô hình khác.

Nhưng khi nồng độ ban đầu trong dung dịch hỗn hợp tăng lên 25 mg/L mỗi ion (tương đương 100 mg/L trong hấp phụ đơn ion), giá trị R^2 cho mô hình khuếch tán trong hạt là thấp nhưng đã tăng từ 0,916 đến 0,969. Các giá trị R^2 theo ba mô hình còn lại gần như thống nhất: R^2 theo mô hình Elovich đạt 0,989 đến 0,995, theo mô hình PFO là 0,987 đến 0,999 và mô hình PSO đạt giá trị cao nhất, từ 0,997 đến 0,999. Những kết quả này phù hợp hấp phụ đơn ion; Khi nồng độ ion trong dung dịch tăng lên, khoảng cách không gian giữa các ion và giữa các ion và chất hấp phụ giảm đi, thúc đẩy tương tác mạnh hơn giữa các ion và với bề mặt chất hấp phụ. Do đó, động học của quá trình hấp phụ bị thay đổi so với khi nồng độ ion thấp hơn, với các tương tác vật lý giữa chất hấp phụ và chất hấp phụ ngày càng trở nên quan trọng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến động học hấp phụ đã được thực hiện, phân tích và điều chỉnh phù hợp với dạng phi tuyến của mô hình động học Elovich, như được minh họa trong Hình 13 và được trình bày chi tiết trong Bảng 6.



Hình 13. Sự hấp phụ đơn ion 20 mg/L/ion và hấp phụ đồng thời 5 mg/L/ion bằng 2 g/L KLH10h8g ở pH 6, 313K theo thời gian và mô hình động học Elovich.

Hình 13 minh họa rằng động học hấp phụ theo thời gian trong cả quá trình hấp phụ ion đơn và hỗn hợp ở 313 K thể hiện các đặc điểm tương tự như các đặc tính quan sát được ở 298 K, phù hợp với mô hình động học Elovich. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ tăng nhẹ theo nhiệt độ, như trình bày chi tiết trong Bảng 6.

Để nghiên cứu sâu hơn về cơ chế của quá trình hấp phụ, đại lượng R_E , ($R_E = 1/(q_{ref}k_E)$), đóng vai trò là hệ số cân bằng tiệm cận, được tính theo phương trình Elovich, trong đó q_{ref} biểu thị lượng hấp phụ tại thời điểm $t = t_{ref}$ (mg/g), t_{ref} là thời gian dài nhất của quá trình hấp phụ (phút) và k_E là hằng số Elovich (g/mg). Kết quả tính toán chỉ ra rằng chỉ trong hấp phụ ion đơn Cr(III) và Ni(II) ở nồng độ ban đầu là 20 mg/L, cũng như trong hấp phụ Cr(III) từ dung dịch hỗn hợp ở nồng độ 5

mg. /L mỗi ion, giá trị R_E nằm trong vùng III ($R_E = 0,02$ đến $0,1$), cho thấy đường cong hấp phụ đang tăng lên nhanh chóng. Ngược lại, các trường hợp còn lại hiển thị giá trị R_E trong vùng II ($R_E = 0,1$ đến $0,3$), tương ứng với vùng IV, trong đó đường cong hấp phụ tăng nhẹ hơn [63], phù hợp với đặc điểm hấp phụ hóa học như mô tả của phương trình Elovich.

Bảng 6. Các thông số động học và nhiệt động của quá trình hấp phụ Cr(II), Ni(II), Zn(II) và Mn(II) trên KLH10h8g.

Adsorbate	Kinetic parameters	Individual adsorption			Simultaneous adsorption			
		20 mg/L/ion 298 K	20 mg/L/ion 313 K	100 mg/L/ion 298 K	5 mg/L/ion 298 K	5 mg/L/ion 313 K	10 mg/L/ion 298 K	25 mg/L/ion 298 K
Cr (III)	$q_{e,exp}$ (10^2 mM/g)	18,48	18,39	84,08	4,72	4,55	9,19	21,77
	v_o ($\text{mM.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	247,29	84,06	$3,91.10^{-2}$	1,72	$7,97.10^{-2}$	0,31	$1,41.10^{-2}$
	R_E	0,087	0,124	0,247	0,066	0,071	0,013	0,279
	K_C	129,13	21,89	10,83	34,26	28,92	28,23	7,63
	ΔG (kJ/mol)	-12,04	-8,03	-5,90	-8,76	-8,76	-8,28	-5,03
	ΔH (kJ/mol)	-91,7466			-8,7500			
Ni (II)	$q_{e,exp}$ (10^2 mM/g)	16,19	15,98	72,85	4,12	3,94	7,86	18,25
	v_o ($\text{mM.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	6,28	3,15	$3,14.10^{-2}$	0,20	$5,59.10^{-2}$	$5,79.10^{-2}$	$8,88.10^{-3}$
	R_E	0,108	0,126	0,272	0,087	0,093	0,063	0,279
	K_C	86,90	17,39	7,02	33,12	22,73	16,93	6,90
	ΔG (kJ/mol)	-11,06	-7,43	-4,83	-8,67	-8,13	-7,01	-4,79
	ΔH (kJ/mol)	-83,19			-19,46			
Zn (II)	$q_{e,exp}$ (10^2 mM/g)	14,00	13,83	64,68	3,59	3,43	6,83	15,51
	v_o ($\text{mM.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$1,10.10^{-2}$	$1,11.10^{-2}$	$2,50.10^{-2}$	0,15	$3,52.10^{-2}$	$1,83.10^{-2}$	$6,32.10^{-3}$
	R_E	0,112	0,132	0,283	0,237	0,231	0,187	0,282
	K_C	26,25	11,74	4,99	15,67	13,06	11,12	6,63
	ΔG (kJ/mol)	-8,10	-6,41	-3,98	-6,82	-6,69	-5,97	-4,68
	ΔH (kJ/mol)	-41,61			-9,44			
Mn (II)	$q_{e,exp}$ (10^2 mM/g)	16,19	16,09	75,25	4,24	3,87	8,02	18,15
	v_o ($\text{mM.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$7,35.10^{-3}$	$7,66.10^{-2}$	$2,76.10^{-2}$	$5,54.10^{-2}$	$3,28.10^{-2}$	$1,44.10^{-2}$	$6,42.10^{-3}$
	R_E	0,130	0,137	0,295	0,278	0,266	0,288	0,285
	K_C	14,94	5,97	4,08	8,61	8,08	7,86	4,97
	ΔG (kJ/mol)	-6,70	-4,65	-3,49	-5,33	-5,44	-5,11	-3,97
	ΔH (kJ/mol)	-47,46			-3,24			
$\Sigma q_{e,exp}$		0,138-0,185		0,65 $\pm$ 0,84	0,17	0,16	0,32	0,74

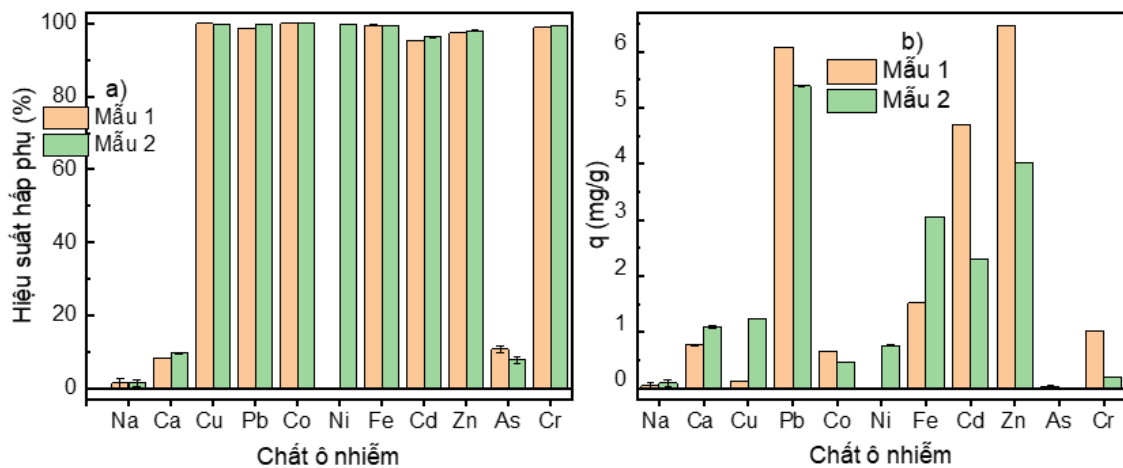
Bảng 6 chỉ ra rằng, tổng khả năng hấp phụ của các ion từ dung dịch hỗn hợp chứa bốn ion nằm trong phạm vi khả năng hấp phụ riêng của từng ion ở cùng nồng độ tổng ban đầu (20 mg/L hoặc 100 mg/L), chứng tỏ khả năng hấp phụ ion đồng thời cao. Sự tương tác giữa các loại ion khác nhau ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ trong hệ hấp phụ đa ion,

Xét về mặt nhiệt động lực học của quá trình hấp phụ, các giá trị của ΔG luôn âm, cho thấy quá trình hấp phụ là tự phát và thuận lợi về mặt nhiệt động. Về năng

lượng, giá trị ΔH cho các quá trình hấp phụ đơn ion nhỏ hơn 20 kJ, cho thấy các quá trình này chủ yếu được đặc trưng bởi sự hấp phụ vật lý. Tuy nhiên, trong quá trình hấp phụ đồng thời của bốn cation, các giá trị ΔH đều âm (quá trình tỏa nhiệt) và lớn hơn 41 kJ, cho thấy hấp phụ hóa học là cơ chế chính. Kết quả này cho thấy rằng sự tương tác giữa các ion hiện diện đồng thời dẫn đến những tác động lẫn nhau làm thay đổi bản chất tương tác của chúng với cả bề mặt chất hấp phụ và chất hấp phụ.

3.2.4. Khả năng xử lý mẫu thực

Các nghiên cứu được thực hiện ở các nồng độ khác nhau chứng minh rằng hydrochar có nguồn gốc từ bã sả có tiềm năng đáng kể trong việc hấp phụ đồng thời Cr (III), Zn (II), Ni (II) và Mn (II), cũng như các ion khác. Một số mẫu thật (với thành phần khác nhau) được chọn ngẫu nhiên để đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu. Các mẫu thực được lấy từ dòng thải của quá trình luyện kẽm, đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm hóa để kết tủa hydroxit, sau đó axit hóa đến trung tính (Mẫu 1) và từ nước mặt chảy từ một ngôi làng sản xuất thủ công (Mẫu 2). Các phân tích định tính và định lượng về thành phần mẫu được thực hiện bằng ICP-OES, cho thấy sự hiện diện của nhiều cation khác nhau và anion SO_4^{2-} . Hiệu suất và khả năng hấp phụ của các cation khác nhau trong các mẫu thực được minh họa trong Hình 14.



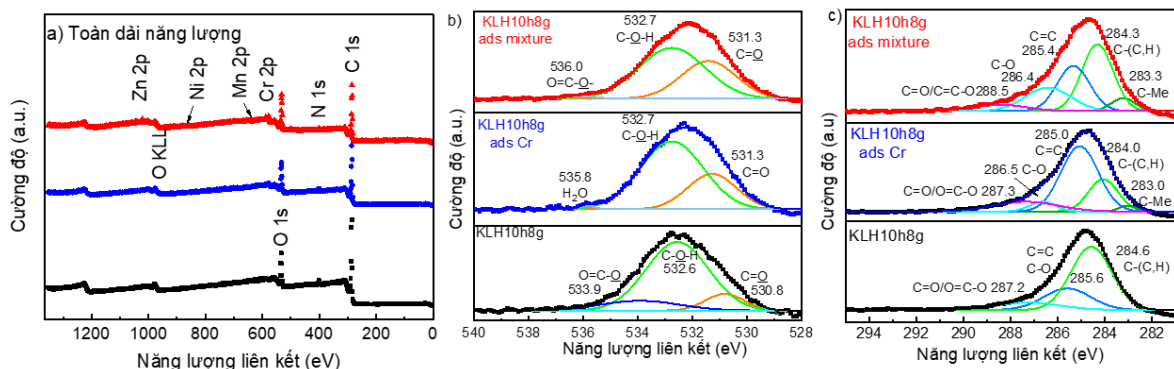
Hình 14. Hiệu suất hấp phụ và khả năng hấp phụ của KLH10h8g đối với các mẫu thực tế.

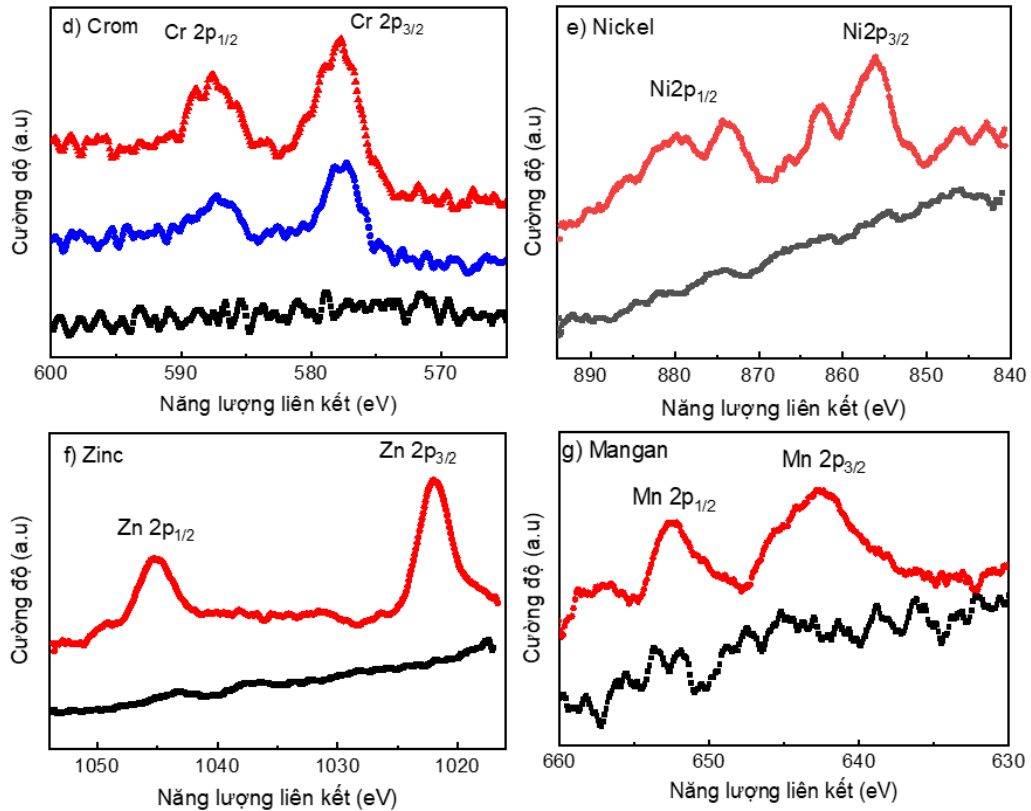
Do tính chất ngẫu nhiên của mẫu, nồng độ các ion trong dung dịch không đồng nhất. Hai cation Na^+ và Ca^{2+} có mặt trong dung dịch nhưng khả năng hấp phụ của chúng tương đối yếu. Ái lực hấp phụ của Ca^{2+} lớn hơn so với Na^+ phù hợp với khả năng hấp phụ có xu hướng tăng theo điện tích và bán kính ion. Tuy nhiên, than sinh học KLH10h8g không chỉ duy trì được khả năng hấp phụ cao đối với Cr, Ni, Mn và Zn mà còn thể hiện khả năng hấp phụ đáng kể đối với Cd, Pb và Co. Những

kết quả này chỉ ra thêm rằng sự hiện diện của Na^+ và Ca^{2+} không có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hấp phụ của các ion kim loại nặng này. Tuy nhiên, mẫu cho thấy khả năng hấp phụ As không đáng kể, có thể là do As chiếm ưu thế ở dạng anion hơn là ở dạng cation. Những phát hiện này nhấn mạnh tiềm năng đáng kể của mẫu đối với các ứng dụng thực tế, ít bị ảnh hưởng bởi sự có mặt các ion hòa tan khác.

3.2.5. Cơ chế hấp phụ

Những phát hiện từ các nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ chỉ ra rằng cả quá trình hấp phụ đơn và đa ion đều tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich, cho thấy rằng sự tương tác giữa chất hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ chủ yếu là vật lý. Các nghiên cứu về hấp phụ động học đã chứng minh rằng việc tăng nồng độ ban đầu của chất hấp phụ sẽ hỗ trợ thêm cho các đặc tính hấp phụ vật lý của quá trình. Ngoài ra, độ pH của dung dịch sau khi hấp phụ đơn và đa ion đều tăng lên, cho thấy các ion H^+ được hấp phụ đồng thời với các cation nghiên cứu. Quan sát này cho thấy các tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ bị chi phối bởi lực hút tĩnh điện, một dạng tương tác vật lý. Thực tế, tại pH 6, ion Cr(III) đã bị thủy phân nấc 1 thành Cr(OH)^{2+} hay thủy phân hoàn toàn thành Cr(OH)_3 rất khó để xác định chính xác. Tuy nhiên, nếu Cr(III) bị thủy phân hoàn toàn thành hydroxide thì Cr(OH)_3 sẽ không bị hấp phụ mà chỉ bị lắng đọng trên bề mặt KLH10h8g, không làm ảnh hưởng tới cấu trúc và tín hiệu phổ của KLH10h8g sau hấp phụ. Để kiểm chứng điều này, các mẫu vật liệu KLH10h8g trước và sau hấp phụ Cr và hỗn hợp các ion đã được đo phổ XPS (hình 15), thế zeta và phổ FTIR (hình 16).





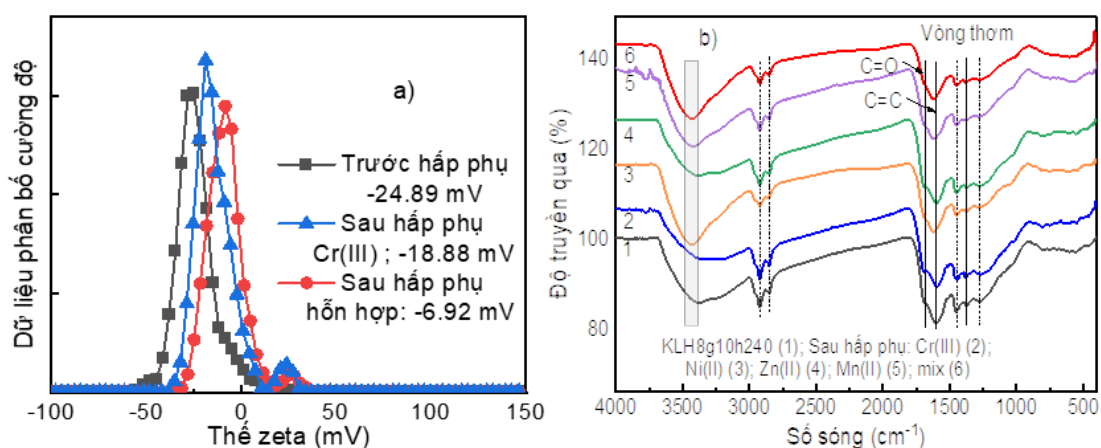
Hình 15. Phổ XPS của KLH10h8g trước và sau hấp phụ: a) XPS tổng thể; b) oxygen; c) Carbon; d) Crom; e) Nịckel; f) Zinc; g) Mangan

(ghi chú: KLH10h8g trước hấp phụ: đường màu đen; sau hấp phụ Cr: đường màu xanh; sau hấp phụ hỗn hợp các kim loại: đường màu đỏ)

Đường màu đen trong hình 15a cho thấy: mẫu KLH10h8g trước hấp phụ chủ yếu chứa C (đỉnh phổ tại $\sim 284,7$ eV) và oxygen (~ 532 eV), một lượng nhỏ Nitrogen (~ 399 eV), không có mặt các nguyên tố kim loại. đường màu xanh và đỏ trong hình 15a cho thấy: sự có mặt các kim loại nặng trên mẫu sau hấp phụ, cụ thể được làm rõ từ các phổ thành phần ở các hình 15d,e,f,g. Hình 15d, peak tại 587,9 eV ứng với Cr $2p_{1/2}$ xác nhận sự có mặt của Cr^{3+} , peak tại 577,5 eV của Cr $2p_{3/2}$ chỉ ra rằng một phần Cr(III) đã bị oxi hóa thành Cr(VI) hấp phụ trên bề mặt vật liệu [61]. Hình 15e, peak của Ni^{3+} $2p_{3/2}$ tại 856 eV và Ni^{2+} $2p_{1/2}$ tại 873,5 eV xác nhận sự có mặt của Ni sau hấp phụ. Hình 15f xuất hiện hai đỉnh tại 1044 eV và 1022 eV ứng với Zn^{2+} $2p_{1/2}$ và Zn^{2+} $2p_{3/2}$. Phổ của Mn 2p gồm Mn $2p_{1/2}$ tại 652 eV và một đỉnh rộng tại 641-642 eV, có thể do sự chồng lấn của tín hiệu phổ của Mn $2p_{3/2}$ và Mn $3p_{3/2}$, (Hình 15g). [64]. Như vậy, ngoại trừ Zn(II) khá bền thì các ion Cr(III), Ni(II) và Mn(II) trong quá trình hấp phụ đều bị oxi hóa một phần. Phân tích phổ XPS của oxygen (Hình 15b) và carbon (Hình 15c), bằng cách fittig theo hàm Gaussian, chỉ ra rằng, vị trí và cường độ của các đỉnh phổ đặc trưng của các dạng liên kết khác nhau trong mẫu sau hấp phụ đều có sự dịch chuyển nhẹ. Như O trong liên kết C=O từ 530,8 eV dịch chuyển về 531,3 eV; O trong liên kết O=C-O tại 533,9 eV biến mất sau hấp phụ CR cũng hư hỗn hợp cation; C trong liên kết C=C, C-O và C=C cũng giảm cường độ và dịch chuyển [65, 66].

Sau hấp phụ còn xuất hiện một đỉnh nhỏ đặc trưng cho liên kết C-Me tại vùng 283,3 eV [67]. Như vậy, mọi kết quả đều xác nhận sự hấp phụ của Cr lên bề mặt mẫu, chứng tỏ tại pH 6, Cr(III) không bị thủy phân hoàn toàn và vẫn bị hấp phụ mạnh bởi KLH10h8g, và tương tác giữa các kim loại với bề mặt vật liệu có phần ảnh hưởng của tương tác hóa học.

Hình 16a cho thấy thế ζ của bề mặt chất hấp phụ trước khi hấp phụ là -24,89 mV, biểu thị bề mặt tích điện âm ở pH 6 (phù hợp với pH_{pzc} xác định). Giá trị này tăng lên -18,88 sau hấp phụ Cr, mặc dù không nhiều nhưng chứng minh Cr(III) tồn tại dạng cation tan trong dung dịch và hấp phụ lên bề mặt làm trung hòa một phần điện tích bề mặt vật liệu. Thế bề mặt vật liệu tăng tới -6,92 mV sau khi hấp phụ đồng thời, cho thấy điện tích bề mặt âm đã bị trung hòa đáng kể bởi sự có mặt của cation kim loại và ion H⁺, hay tương tác này thể hiện đặc điểm của tương tác vật lý trong hấp phụ.



Hình 16. Thế điện động học zeta (a) và phổ FTIR (b) của KLH10h8g trước và sau hấp phụ.

Các phân tích quang phổ FT-IR được thực hiện trên vật liệu trước và sau khi hấp phụ (Hình 16b chỉ ra rằng các đỉnh đặc trưng của liên kết ankan C-H (khoảng 2900 cm⁻¹) không có sự thay đổi đáng kể sau hấp phụ. Nhưng các đỉnh tương ứng với liên kết vòng thơm dịch chuyển nhẹ sau khi hấp phụ từng ion và đa ion. Đỉnh phổ liên kết với các liên kết O-H trong vùng khoảng 3400 cm⁻¹ thể hiện sự khác biệt đáng chú ý sau sự hấp phụ của cả đơn ion và đa ion. Đỉnh phổ đặc trưng cho liên kết O-H trong vùng khoảng 3400 cm⁻¹ thể hiện sự khác biệt đáng chú ý sau sự hấp phụ của cả đơn ion và đa ion. Cụ thể, sau khi hấp phụ Cr(III) và Zn(II), pic này mở rộng, ngược lại, sau khi hấp phụ Ni(II) và Mn(II), cũng như trong quá trình hấp phụ đa ion, pic đã bị thu hẹp lại, và vị trí đỉnh bị dịch chuyển, cho thấy các liên kết bị ảnh hưởng bởi sự tương tác với các cation kim loại. Tương tự, sự dịch chuyển cũng được ghi nhận đối với các đỉnh phổ tương ứng với liên kết C=O và C=C trong

khoảng 1600-1700 cm^{-1} . Các liên kết này được đặc trưng bởi mật độ electron cao hoặc liên quan đến các nguyên tử có cặp electron không chia sẻ, cho thấy độ âm điện tăng cao và khả năng tương tác với các cation thông qua lực tĩnh điện hoặc liên kết cho-chấp với quỹ đạo trống của cation kim loại nặng [25, 61, 68]. Điều này cung cấp bằng chứng thuyết phục rằng các tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ có tính chất hóa học.

KẾT LUẬN

Đề tài đã đạt được mục tiêu đề ra:

1. Thiết lập được quy trình tối ưu chế tạo than sinh học thủy nhiệt bã sả: 8 g bã phân tán trong 50 ml nước cất, trong bình 100 mL, thủy nhiệt ở 240°C 10 h và hoạt hóa bằng ngâm kiềm KOH 5 M 24 h ở nhiệt độ phòng. Hydrochar sản thu được có cấu trúc xốp, phân thành các mảnh nhỏ kích thước $1.5 \times 5 \mu\text{m}$, diện tích bề mặt riêng 32,66 m²/g, thành phần hóa học chính là C vô định hình và còn một phần cấu trúc cellulose và GO với các vòng thơm và các liên kết giàu electron trong cấu trúc.

2. Hydrochar sản thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với các cation Cr(III), Ni(II), Zn(II) và Mn(II), cả riêng lẻ và đồng thời trong dung dịch hỗn hợp. Khả năng hấp phụ theo trình tự: Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Cr(III), chịu ảnh hưởng của chỉ số cộng hóa trị và điện tích ion. Hydrochar sản có tiềm năng hấp phụ đáng kể cho các ứng dụng thực tế trong việc loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước thải.

3. Dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn hay đồng thời các ion đều tuân theo mô hình động học Elovich. Khi nồng độ ban đầu tăng lên, sự phù hợp theo các mô hình động học bậc một và bậc hai tăng lên. Hấp phụ đơn ion tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich còn hấp phụ đồng thời các ion tuân theo mô hình MES. Khi hấp phụ đồng thời các ion đã xảy ra tương tác cạnh tranh giữa các ion trong dung dịch mặc dù tác động của chúng rất nhỏ do sự có mặt của các cation hoặc cation hòa tan khác. Cơ chế hấp phụ hỗn hợp gồm cả hấp phụ hóa học và lực hút tĩnh điện. Quá trình hấp phụ là tự phát.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Li, S. Jiang, T. Wang, Y. Lin, and H. Mao (2018), Research on Biochar via a Comprehensive Scientometric Approach, *RSC Adv.* 8, 28700.
2. P. Chowdhary, A. Raj, and R. N. Bharagava, ((2018), Hazards from Distillery Wastewater and Treatment Approaches to Combat the Environmental Threats: A Review, *Chemosphere* 194, 229
3. C. A. Macedo, E. Sartori, J. Gontijo, H. Rosa, D. Komatsu, and R. Landers (2020), Organosulphur-Modified Biochar: An Effective Green Adsorbent for Removing Metal Species in Aquatic Systems, *Surfaces and Interfaces* , 22, 100822.
4. A. A. Aryee, F. M. Mpatani, A. N. Kani, E. Dovi, R. Han, Z. Li, and L. Qu (2021), A Review on Functionalized Adsorbents Based on Peanut Husk for the Sequestration of Pollutants in Wastewater: Modification Methods and Adsorption Study, *J. Clean. Prod.* 310, 127502.
5. G. Agegnehu, K. Jemal, A. Abebe and B. Lulie, Plant Growth and Oil Yield Response of Lemon Grass (*Cymbopogon citratus* L.) to Biochar Application, *Ethiop. J. Agric. Sci.* 29(3)1-12 (2019).
6. K. L. Sefatli, V. U. Ultra, S. Majoni, Chemical and Structural Characteristics of Biochars from Phytoremediation Biomass of *Cymbopogon Citratus*, *Cymbopogon Nardus*, and *Chrysopogon Zizanioides*. *Waste Biomass Valor* 15, (2024):283–300, <https://doi.org/10.1007/s12649-023-02164-x>
7. Huỳnh Phương Thảo (2021), Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng (As^{5+}/As^{3+} , Cr^{6+}/Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) trong môi trường nước bởi vật liệu lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) tại Đà Lạt, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Đại học Đà Lạt.
8. Đặng Văn Thành, Đỗ Trà Hương, Hà Ngọc Nghĩa, Nguyễn Ngọc Minh, (2016), Chế tạo chất hấp phụ từ bã chè và ứng dụng cho hấp phụ thuốc diệt cỏ 2,4-dichlorophenenoxyacetic acid trong môi trường nước, *Tạp chí Hóa học*, 54(3) 291-295.
9. Lê Thanh Hưng, Phạm Thành Quân, Lê Minh Tâm, Nguyễn Xuân Thơm, (2008), Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính, *Tạp chí phát triển KH&CN*, tập 11, số 08-2008.
10. Nguyễn Đăng Nghĩa (2014), Vai trò của than sinh học (biochar) sản xuất và ứng dụng hiệu quả than sinh học, *Báo cáo phân tích xu hướng công nghệ*, Sở KH&CN thành phố Hồ Chí Minh.
11. Vũ, T. M., Trịnh, V. T. (2016). Nghiên cứu khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của than sinh học từ lõi ngô biến tính bằng H_3PO_4 và $NaOH$. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường*, Tập 32, Số 1S (2016) 274-281.
12. Lê Thị Tinh (2011), Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr trên vỏ trấu và ứng dụng xử lý tách Cr khỏi nguồn nước thải Lê Thị Tinh, *Luận văn Thạc sĩ*, Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội.
13. L. H. Nguyen, X. H. Nguyen, N. D. K. Nguyen, H. T. Van, V. N. Thai, H. N. Le, V. D. Pham, N. A. Nguyen, T. P. Nguyen, and T. H. Nguyen (2021), H_2O_2 Modified-Hydrochar Derived from Paper Waste Sludge for Enriched Surface Functional Groups and Promoted Adsorption to Ammonium, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **126**, 119.

14. L. H. Nguyen, H. T. Van, **T. H. H. Chu**, T. H. V. Nguyen, T. D. Nguyen, L. P. Hoang, and V. H. Hoang (2021), Paper Waste Sludge-Derived Hydrochar Modified by Iron (III) Chloride for Enhancement of Ammonium Adsorption: An Adsorption Mechanism Study, *Environ. Technol. Innov.*, 21, 101223.
15. Trương Thị Thảo, Lương Thị Lệ Trang, Đặc trưng và khả năng hấp phụ amoxicillin của than sinh học thủy nhiệt từ bã chưng cất tinh dầu sả hoạt hóa bằng kiềm, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên*, 228(14): 114 – 122.
16. Truong Thi Thao, Vuong Truong Xuan, Hoang Manh Hung, Nguyen Ngoc An, Nguyen Sy Duong, Characteristics and Methylene Blue Adsorption Capacity of Pyrochar Derived from Lemongrass Residue, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 40, No. 3 (2024) 1-12. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5271>.
17. T. Islam, Y. Li, and H. Cheng (2021), *Biochars and Engineered Biochars for Water and Soil Remediation: A Review*, *Sustain.* 13, 1.
18. B. Ghanim, et al, (2020), Application of KOH modified seaweed hydrochar as a biosorbent of Vanadium from aqueous solution: Characterisations, mechanisms and regeneration capacity, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104176.
19. T.P. de Araújo, et al, (2020), Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen, *Bioresource Technology* 310, 123399.
20. H.H.C. de Lima *et al.*, (2021), Enhanced removal of bisphenol A using pine-fruit shell-derived hydrochars: Adsorption mechanisms and reusability, *Journal of Hazardous Materials* 416, 126167.
21. Li, Y., Meas, A., Shan, S., Yang, R., Gai, X. (2016), Production and Optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol, *Bioresource Technology*, 207, pp379-86.
22. M. Singh, M. Ahsan, V. Pandey, A. Singh, D. Mishra, N. Tiwari, P. Singh, T. Karak, and P. Khare (2022), *Comparative Assessment for Removal of Anionic Dye from Water by Different Waste-Derived Biochar Vis a Vis Reusability of Generated Sludge*, *Biochar* 4, 1.
23. A. Saha, B. B. Basak, N. A. Gajbhiye, K. A. Kalariya, and P. Manivel (2019), *Sustainable Fertilization through Co-Application of Biochar and Chemical Fertilizers Improves Yield, Quality of Andrographis Paniculata and Soil Health*, *Ind. Crops Prod.* 140, 111607.
24. B. B. Basak, A. Saha, B. Sarkar, B. P. Kumar, N. A. Gajbhiye, and A. Banerjee (2021), *Repurposing Distillation Waste Biomass and Low-Value Mineral Resources through Biochar-Mineral-Complex for Sustainable Production of High-Value Medicinal Plants and Soil Quality Improvement*, *Sci. Total Environ.* 760, 143319.
25. A. Sarkar, N. Mushahary, B. Das, S. Basumatary, A novel approach for modification of montmorillonite using banana peel ash extract for enhanced adsorption efficiency of methylene blue dye, *Desalination and Water Treatment*, 320, 100585, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100585>

26. T. N. L. Minh, D. Manhaeghe, G. Bernaert, J. Hogie, M. Clarembeau, K. M. V. Geem, S. D. Meester, Activated carbon adsorption of heteroatom components from pyrolysis oil for improved chemical recycling, *Chemical Engineering Journal*, 481, 2024, 148394, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148394>.
27. V.K. Nguyen, T.H.H. Nguyen, T.D. Pham, T.T. Truong, Adsorption characteristics and mechanisms of individual and a quinary mixture of heavy metal ions on novel CoFe₂O₄-BiFeO₃ nanosorbents in water, *Inorganic Chemistry Communications* 170, 113177, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113177>.
28. X. Jiao, Y. Qiu, L. Zhang, X. Zhang, Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees, *RSC Adv.*, 7, (2017) : 52337-52344, <https://doi.org/10.1039/C7RA10809E>
29. F. Li, A. R. Zimmerman, X. Hu, Z. Yu, J. Huang, B. Gao, One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂, *Chemosphere*, 254, 126866, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126866>
30. C. Costa, B. Medronho, A. Eivazi, I. Svanedal, B. Lindman, H. Edlund, M. Norgren, Lignin enhances cellulose dissolution in cold alkali, *Carbohydrate Polymers*, 274, 118661, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118661>
31. Nomura, S., Kugo, Y. & Erata, T. ¹³C NMR and XRD studies on the enhancement of cellulose II crystallinity with low concentration NaOH post-treatments. *Cellulose* 27, (2020) : 3553–3563, <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03036-6>
32. Nomura, S., Kugo, Y. & Erata, T. ¹³C NMR and XRD studies on the enhancement of cellulose II crystallinity with low concentration NaOH post-treatments. *Cellulose* 27, (2020) : 3553–3563, <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03036-6>
33. Y. Shi, H. Lim Y. Rong, L. Bai, M. Chi, X. Xu, X. Li, H. Bai, Y. Liu, The Improving of Cd²⁺ Adsorption Performance of Hydrochar Obtained from Corn Straw Waste with KOH Activation, *Water Air and Soil Pollution* 233(12), (2022): 233:502, <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05981-3>
34. C. Saunders, J. E. J. Foote, J. P. Wojciechowski, A. Cammack, S. V. Pedersen, J. J. Douch, H. M. G. Barriga, M. N. Holme, J. Penders, M. Chami, A. Najer, M. M. Stevens, Revealing Population Heterogeneity in Vesicle-Based Nanomedicines Using Automated, Single Particle Raman Analysis, *ACS Nano*. 17(12): 11713–11728, 2023, [10.1021/acsnano.3c02452](https://doi.org/10.1021/acsnano.3c02452).
35. G. M. Khairy, A. M. Hesham, H. E. Jahin, S. A. El-Korashy, Y. M. Awad, Green synthesis of a novel eco-friendly hydrochar from Pomegranate peels loaded with iron nanoparticles for the removal of copper ions and methylene blue from aqueous solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 368, Part A, 15 December 2022, 120722, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120722>.
36. H. Zhang, F. Zhang, Q. Huang, Highly effective removal of malachite green from aqueous solution by hydrochar derived from phycocyanin-extracted algal bloom residues through hydrothermal carbonization, *RSC Advances*, Issue 10, 2017, 5790-5799, <https://doi.org/10.1039/c6ra27782a>.
37. D. Jaruwat, P. Udomsap, N. Chollacoop, M. Fuji, A. Eiad-ua, Effects of hydrothermal temperature and time of hydrochar from Cattail leaves, *AIP Conf. Proc.* 2010, 020016, 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5053192>.

38. A. Y. Lee, K. Yang, N. D. Anh, C. Park, S. M. Lee, [T. G. Lee](#), M. S. Jeong, Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction, [Applied Surface Science](#) 536, 147990, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147990>
39. B. Fuertes, M. Camps Arbertain, M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló, S. Fio, R. López, R. J. Smernik, W. P. Aitkenhead, F. Arce, F. Macias, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover, *Australian Journal of Soil Research*, 48 (2010): 618–626, <https://doi.org/10.1071/SR10010>.
40. N. Atykhan, V. Revin, V. Shutova, Raman and FT-IR Spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria *Gluconacetobacter sucrofermentans* during the different regimes of cultivation on a molasses media. *AMB Expr* 10, 84 2020, <https://doi.org/10.1186/s13568-020-01020-8>.
41. J. O. Ighalo, S. Rangabhashiyam, K. Dulta, C. T. Umeh, K. O. Iwuzor, C. O. Aniagor, S. O. Eshiemogie, F. U. Iwuchukwu, C. A. Igwegbe, Recent advances in hydrochar application for the adsorptive removal of wastewater pollutants, *Chemical Engineering Research and Design* 184 (2022) 419–456, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.028>.
42. T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng, A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 2018, 223–247, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
43. Y. Gao, X. Wang, J. Wang, X. Li, J. Cheng, H. Yang, Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtain, *Energy*, 58 (2013): 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.06.023>.
44. X. Jiao, Y. Qiu, L. Zhang, X. Zhang, Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees, *RSC Adv.*, 7, (2017) : 52337–52344, <https://doi.org/10.1039/C7RA10809E>
45. F. Teng, Y. Zhang, D. Wang, M. Shen, D. Hu, Iron-modified rice husk hydrochar and its immobilization effect for Pb and Sb in contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 398, 2020, 122977, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122977>.
46. H. Kim, S. Y. Lee, J. Choi, K. Jung, Synergistic effect in simultaneous removal of cationic and anionic heavy metals by nitrogen heteroatom doped hydrochar from aqueous solutions, *Chemosphere* 323 (2023) 138269 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138269>.
47. B. Chen, H. Guan, Y. Zhang, S. Liu, B. Zhao, C. Zhong, H. Zhang, W. Ding, A. Song, D. Zhu, L. Liu, B. Wulan, H. Li, G. Liu, X. Feng, Performance and mechanism of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions' adsorption via modified antibiotic residue-based hydrochar, *Heliyon* 9 (2023) e14930, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14930>.
48. Z. Ding, L. Zhang, H. Mo, Y. Chen, X. Hu, Microwave-assisted catalytic hydrothermal carbonization of *Laminaria japonica* for hydrochars catalyzed and activated by potassium compounds, *Bioresource Technology* 341 (2021) 125835, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125835>.
49. F. Dhaouadi, L. Sellaoui, L. E. Hernández-Hernández, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Avila, H. A. Gonzalez-Ponce, S. Taamalli, F. Louis,

- A. B. Lamine, Preparation of an avocado seed hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: Properties and advanced statistical physics modeling, *Chemical Engineering Journal* 419 (2021) 129472, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129472>.
50. K. Nadarajah, E. R. Bandala, Z. Zhang, S. Mundree, A. Goonetilleke, Removal of heavy metals from water using engineered hydrochar: Kinetics and mechanistic approach, *Journal of Water Process Engineering* 40 (2021) 101929, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101929>
 51. V. Davankov, M. Tsyurupa, Chapter 12 - Nanoporous Adsorbing Materials in Ion Size-Exclusion Chromatography, *Comprehensive Analytical Chemistry Volume 56*, 2011, Pages 445-501, 10.1016/s0166-526x(11)56012-x.
 52. S. S. Zamil, S. Ahmad, M. H. Choi, J. Y. Park, S. C. Yoon, Correlating metal ionic characteristics with biosorption capacity of *Staphylococcus saprophyticus* BMSZ711 using QICAR model, *Bioresource Technology*, 100 (6) (2009): 1895-1902, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.014>.
 53. F. Batool, A. Irfan, S. A. Al-Hussain, E. S. Al-Farraj, S. Iqbal, J. Akbar, S. Noreen, T. Akhtar, T. Iqbal, M. E. A. Zaki, Development of Ion Character Property Relationship (IC-PR) for Removal of 13-Metal Ions by Employing a Novel Green Adsorbent *Aerva javanica*, *Molecules* 2022, 27(23), 8213; <https://doi.org/10.3390/molecules27238213>
 54. C. Chen, J. Wang, Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl Microbiol Biotechnol*, 74 (2007): 911–917, <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0739-1>.
 55. J. S. Al-Jariri, F. Khalili, Adsorption of Zn(II), Pb(II), Cr(III) and Mn(II) from water by Jordanian bentonite, *Desalination and Water Treatment* 21 (2010): 308–322, <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1623>.
 56. M.A. Barakat, M.H. Ramadan, M.A. Alghamdi, S.S. Algarny, H.L. Woodcock, J.N. Kuhn, Remediation of Cu(II), Ni(II), and Cr(III) ions from simulated wastewater by dendrimer/titania composites, *Journal of Environmental Management* 117 (2013) 50–57, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.025>
 57. S. Bagdat, F. Tokay, S. Demirci, S. Yilmaz, N. Sahiner, Removal of Cd(II), Co(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) ions from wastewater using polyethyleneimine (PEI) cryogels, *Journal of Environmental Management* 329 (2023) 117002, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117002>
 58. L. S. Chan, W. H. Cheung, S. J. Allen, G. McKay, Equilibrium adsorption isotherm study of binary basic dyes on to bamboo derived activated carbon. *HKIE Transactions*, 24(4), 2017, 182–192. <https://doi.org/10.1080/1023697X.2017.1375434>.
 59. C. E. Almeida-Naranjo, M. B. Aldás, G. Cabrera, V. H. Guerrero, Caffeine removal from synthetic wastewater using magnetic fruit peel composites: Material characterization, isotherm and kinetic studies, *Environmental Challenges*, 5, 2021, 100343, <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100343>.
 60. J. B. Neris, F. H. M. Luzardo, E. G. P. da Silva, F. G. Velasco, Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review, *Chemical Engineering Journal*, 357, 2019, 404-420, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.125>

61. V. Thangaraj, K. Aravamudan, R. Lingam, S. Subramanian, Individual and Simultaneous Adsorption of Ni (II), Cd (II), and Zn (II) Ions Over Polyamide Resin: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 38, (2018): S340-S351, <https://doi.org/10.1002/ep.13056>.
62. Q. Chen, Y. Wang, G. He, M. Yilmaz, S. Yuan, KMnO₄-activated spinach waste biochar: An efficient adsorbent for adsorption of heavy metal ions in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 684, (2024), 133174, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133174>.
63. F. Wu, R. Tseng, R. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal*, 150, (2–3) (2009): 366-373, doi:10.1016/j.ccej.2009.01.014
64. F. Li, N. Kannari, J. Maruyama, K. Sato, H. Abe, Defective multi-element hydroxides nanosheets for rapid removal of anionic organic dyes from water and oxygen evolution reaction, *Journal of Hazardous Materials* 447 (2023) 130803, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130803>.
65. Li, Y., Hagos, F.M., Chen, R. *et al.* Rice husk hydrochars from metal chloride-assisted hydrothermal carbonization as biosorbents of organics from aqueous solution. *Bioresour. Bioprocess.* 8, (2021). 99, <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00451-w>,
66. M. Rjeba, A. Labzour, A. Rjeb, S. Sayouri, M. Chafik El Idrissi, S. Massey, A. Adnot, D. Roy, Contribution to the study by x-ray photoelectron spectroscopy of the natural aging of the polypropylene, *M. J. Condensed Matter*, 5(2) 2004,168-172, <https://www.researchgate.net/publication/2915266>.
67. A. Furlan, J. Lu, L. Hultman, Ulf Jansson and M. Magnuson, Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 415501, doi:10.1088/0953-8984/26/41/415501.
68. X. Zhang, Z. Gao, X. Fan, L. Tan, Y. Jang, W. Zheng, F. X. Han, Y. Liang, A comparative study on adsorption of cadmium and lead by hydrochars and biochars derived from rice husk and *Zizania latifolia* straw. *Environ Sci Pollut Res* 29, (2022): 63768–63781 <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20263-5>.

**BIÊN BẢN NGHIỆM THU VÀ THANH LÝ HỢP ĐỒNG
ĐỀ TÀI KHOA HỌC CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ**

Căn cứ Hợp đồng số 86/HĐ-KHCN ngày 01/6/2023 giữa Trường Đại học Khoa học và Bà Chu Thị Hồng Huyền

Căn cứ Biên bản họp Hội đồng nghiệm thu chính thức của đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở ngày 26/03/2025;

Tên đề tài: “Chế tạo than sinh học sả bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường”, mã số: CS2023-TN06-17

Hôm nay, ngày 10 tháng 04 năm 2025, tại Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên, chúng tôi gồm:

Bên A: Trường Đại học Khoa học

- Đại diện: PGS.TS. Phạm Thế Chính
- Chức vụ: Phó hiệu trưởng
- Địa chỉ: Phường Tân Thịnh – TP Thái Nguyên.
- Tài khoản: 3716.1.1012003.00000 tại Kho bạc Nhà nước khu vực VII

Bên B: Chủ nhiệm đề tài

- Họ và tên: Chu Thị Hồng Huyền
- Chức vụ: Chủ nhiệm đề tài
- Chức danh: Thạc sĩ
- Đơn vị công tác: Khoa Tài nguyên và Môi trường - Trường Đại học Khoa học- Đại học Thái Nguyên
- Số căn cước: 019178004848; Ngày cấp: 31/08/2021; Nơi cấp: cục CS quản lý HC về trật tự XH.
- Số tài khoản: 8500215007847 tại ngân hàng Agribank chi nhánh tỉnh Thái Nguyên.
- Mã số thuế: 8029971922
- Số điện thoại: 0972769636



Hai bên thống nhất ký kết biên bản nghiệm thu và thanh lý Hợp đồng số 86/HĐ-KHCN ngày 01/6/2023 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2023 với nội dung cụ thể như sau:

Điều 1: Thỏa thuận về kết quả thực hiện Hợp đồng

Bên B đã triển khai các nội dung nghiên cứu như trong Điều 1 của Hợp đồng số 86/HĐ-KHCN ngày 01/6/2023 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2023 và đã bàn giao đầy đủ cho Bên A các sản phẩm KHCN được nêu rõ trong Hợp đồng;

Bên A xác nhận các nội dung nghiên cứu và các sản phẩm KHCN do Bên B bàn giao là đúng với yêu cầu cụ thể về chuyên môn nghiệp vụ và thời gian ở Điều 2, Điều 3, Điều 6 của Hợp đồng số 86/HĐ-KHCN ngày 01/6/2023 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2023;

Điều 2: Sản phẩm bàn giao

Bên B bàn giao và Bên A các sản phẩm theo yêu cầu trong hợp đồng đã ký:

STT	Nội dung nghiên cứu	ĐVT	Số lượng	Thời gian	Kết quả	Ghi chú
1	Báo cáo tổng kết	Báo cáo	01	6/2023-4/2025	Đạt yêu cầu	
2	Bài báo quốc tế ISI/Q1	Bài báo	01	6/2023-4/2025	Đạt yêu cầu	
Tổng cộng			02			

Sau khi tiến hành giao nhận, hai bên cùng xác nhận:

+ Đủ số lượng báo cáo như đã nêu trong hợp đồng: 01 báo cáo tổng kết + 01 bài báo ISI/Q1

Điều 3: Thỏa thuận về nghĩa vụ tài chính

Tổng giá trị hợp đồng: 40.000.000 đồng. (Bốn mươi triệu đồng chẵn).

Số tiền Bên A đã tạm ứng cho Bên B là 0 đồng. (Không đồng).

Số tiền Bên A còn phải thanh toán cho Bên B là 40.000.000 đồng. (Bốn mươi triệu đồng chẵn)

Bên A phải thanh toán số tiền còn lại cho bên B sau khi hai bên hoàn thiện đầy đủ các chứng từ có liên quan.



Điều 4: Thỏa thuận nghiệm thu và thanh lý hợp đồng

Hai bên thống nhất ký Biên bản nghiệm thu và thanh lý Hợp đồng số 86/HĐ-KHCN ngày 01/6/2023 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2023.

Biên bản nghiệm thu và thanh lý hợp đồng này được lập thành 3 bản, có giá trị pháp lý như nhau, mỗi bên giữ một bản, 1 bản làm chứng từ thanh toán. 

Ngày 10 tháng 04 năm 2025

Đại diện bên A



KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG
PGS.TS. *Phạm Thế Khánh*

Chủ nhiệm đề tài



Chu Thị Hồng Huyền



Số: 970 /QĐ-ĐHKH

Thái Nguyên, ngày 03 tháng 6 năm 2024

QUYẾT ĐỊNH

Về việc duyệt triển khai thực hiện đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở
đợt 1 thực hiện từ năm 2024 của cán bộ, giảng viên

HIỆU TRƯỞNG TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

Căn cứ Quyết định số 1901/QĐ-TTg ngày 23/12/2008 của Thủ tướng Chính phủ về việc thành lập Trường Đại học Khoa học trực thuộc Đại học Thái Nguyên;

Căn cứ Nghị quyết số 30/NQ-HĐTTĐHKH ngày 29/3/2021 của Hội đồng trường Trường Đại học Khoa học về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Quyết định số 240/QĐ-ĐHKH ngày 30/3/2018 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học ban hành Quy định về công tác quản lý khoa học và công nghệ của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Quyết định số 849/QĐ-ĐHKH ngày 14/5/2024 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học về việc phê duyệt danh mục đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở đợt 1 đưa ra tuyển chọn thực hiện từ năm 2024;

Căn cứ Biên bản họp ngày 31/5/2024 của Hội đồng tuyển chọn thuyết minh đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở năm 2024;

Theo đề nghị của Viện trưởng Viện Khoa học và Công nghệ.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Duyệt triển khai 25 đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở đợt 1 thực hiện từ năm 2024 của cán bộ, giảng viên và kinh phí hỗ trợ cho mỗi đề tài (có danh sách kèm theo).

Điều 2. Quyết định có hiệu lực kể từ ngày ký.

Các ông (bà) Viện trưởng Viện KH&CN, Phụ trách kế toán, Trưởng các đơn vị có liên quan và các cá nhân có tên trong danh sách tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /.

Nơi nhận:

- Như Điều 2 (t/h);
- BGH (b/c);
- QLVB;
- Lưu: VT, Viện KH&CN (03)

KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG



PGS.TS. Phạm Thế Chính

DANH MỤC ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ ĐỢT 1
THỰC HIỆN TỪ NĂM 2024

(Kèm theo Quyết định số 970/QĐ-ĐHKH ngày 03 tháng 6 năm 2024 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học)

STT	Tên đề tài, nhiệm vụ	Chủ nhiệm ĐT	Sản phẩm đề tài	Mã số	Tổng kinh phí (triệu đồng)	Kinh phí từ nguồn đơn vị chủ trì (triệu đồng)	Nguồn khác	Thời gian thực hiện	Ghi chú
1	Thuật toán xấp xỉ nghiệm cho một lớp bài toán tách	PGS.TS. Trương Minh Tuyên	- 01 bài báo SCIE-Q2	CS2024-TN06-01	30,0	30,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng
2	Phương pháp chiếu có quán tính giải bài toán tách hỗn hợp trên không gian Hilbert	TS. Nguyễn Song Hà	- 01 bài báo SCIE-Q2	CS2024-TN06-02	30,0	30,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng
3	Tính ổn định vi phân của bài toán tối ưu vectơ có tham số	TS. Dương Thị Việt An	- 01 bài báo SCIE-Q2	CS2024-TN06-03	30,0	30,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng
4	Hàm chi phí Brockett trên đa tạp Stiefel symplectic	TS. Nguyễn Thanh Sơn	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-04	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
5	Nghiên cứu cơ chế hấp thụ và mất mát sóng vi ba của vật liệu composite nền $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ kết hợp với vật liệu điện môi	PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-05	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
6	Nghiên cứu cơ chế hấp thụ và mất mát sóng vi ba trong vật liệu hexaferrite nền $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	TS. Nguyễn Thị Dung	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-06	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
7	Chế tạo và nghiên cứu các tính chất của chất lỏng nano lai dựa trên nano kim loại và nanocarbon	PGS.TS. Nguyễn Văn Hào	- 01 bài báo SCIE-Q2 - 01 sách chuyên khảo	CS2024-TN06-07	40,0	40,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng



STT	Tên đề tài, nhiệm vụ	Chủ nhiệm DT	Sản phẩm đề tài	Mã số	Tổng kinh phí (triệu đồng)	Kinh phí từ nguồn đơn vị chủ trì (triệu đồng)	Nguồn khác	Thời gian thực hiện	Ghi chú
8	Chế tạo và nghiên cứu tính chất hấp thụ mạnh sóng điện từ trong vùng tần số 2-18 GHz của vật liệu tổ hợp nền BiFeO ₃	TS. Chu Thị Anh Xuân	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-08	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
9	Chế tạo và nghiên cứu hiệu ứng tương tác điện-từ của vật liệu BaTi _{1-x} Fe _x O ₃ tại biên pha hình thái.	ThS. Nguyễn Thị Khánh Vân	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-09	40,0	40,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng
10	Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp ZnO/Au ứng dụng xử lý nguồn nước bị ô nhiễm	TS. Nguyễn Thị Luyến	- 01 bài báo SCIE-Q2	CS2024-TN06-10	30,0	30,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
11	Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của một số ion đất hiếm trong các Nano tinh thể bán dẫn, nền đa tinh thể và thủy tinh	PGS.TS. Nguyễn Xuân Ca	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-11	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
12	Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang, quang xúc tác của vật liệu nano composit ZnO/Fe ₂ O ₃ , ZnO/Ag, ZnO/Ag/Au nhằm ứng dụng trong phát hiện và phân hủy một số chất màu hữu cơ.	PGS.TS. Vũ Xuân Hòa	- 01 bài báo SCIE-Q2	CS2024-TN06-12	30,0	30,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng
13	Nghiên cứu tăng cường hiệu ứng quang và điện-từ trên nền vật liệu multiferroic BiFeO ₃ , BaZrO ₃ pha tạp các ion đất hiếm	PGS.TS Lê Tiến Hà	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-13	40,0	40,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng
14	Nghiên cứu cơ chế ức chế tế bào ung thư của phân đoạn giàu saponin từ cây Lá khôi (Ardisia gigantifolia Stapf.)	NCS. Hứa Nguyệt Mai	- 01 bài báo SCIE-Q2	CS2024-TN06-14	30,0	30,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
15	Nghiên cứu đặc tính của tế bào ung thư dạ dày sống sót sau khi chiếu tia plasma.	PGS.TS. Lê Thị Thanh Hương	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-15	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng

STT	Tên đề tài, nhiệm vụ	Chủ nhiệm ĐT	Sản phẩm đề tài	Mã số	Tổng kinh phí (triệu đồng)	Kinh phí từ nguồn đơn vị chủ trì (triệu đồng)	Nguồn khác	Thời gian thực hiện	Ghi chú
16	Nghiên cứu tình trạng lây nhiễm và mức độ kháng thuốc của ve ký sinh trên ong mật <i>Apis mellifera</i> ở Việt Nam.	TS. Trường A Tài	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-16	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
17	Ảnh hưởng của môi trường thủy nhiệt tới đặc trưng và khả năng hấp phụ một số chất màu của hydrochar bã chưng cất tinh dầu sả	TS. Trương Thị Thảo	- 01 bài báo SCIE-Q1	CS2024-TN06-17	40,0	40,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
18	Thực trạng và giải pháp nâng cao tỷ lệ sinh viên chính quy tốt nghiệp đúng thời gian thiết kế của chương trình đào tạo tại trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên	TS. Phí Đình Khương	- 02 bài báo trong nước (từ 1,0 đ trở lên)	CS2024-TN06-18	15,0	15,0	0	6/2024-5/2025	12 tháng
19	Tiểu thuyết lịch sử Việt Nam đầu thế kỉ XXI từ góc nhìn phê bình nữ quyền (nghiên cứu trường hợp sáng tác của Trần Thủy Mai và Trường An)	TS. Vũ Thị Hạnh	- 01 bài báo quốc tế - 02 bài báo trong nước (từ 1 đ trở lên) - 01 sách chuyên khảo	CS2024-TN06-19	35,0	35,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
20	Giải pháp tăng cường thu hút khách du lịch Trung Quốc với thị trường Việt Nam giai đoạn 2025-2030	ThS. Nguyễn Văn Tiến	- 01 bài báo trong nước (từ 1 đ trở lên) - 01 sách chuyên khảo	CS2024-TN06-20	17,5	17,5	0	6/2024-6/2026	24 tháng
21	Tiếp nhận phim truyền hình lịch sử Trung Quốc tại Việt Nam (thập niên 90 thế kỉ XX)	TS. Phùng Phương Nga	- 01 bài quốc tế - 01 bài báo trong nước (từ 1 đ trở lên)	CS2024-TN06-21	17,5	17,5	0	6/2024-6/2026	24 tháng
22	Bảo đảm quyền được tiếp cận thông tin cho người dân tộc thiểu số từ thực tiễn tỉnh Thái Nguyên.	TS. Nguyễn Thị Hoàng Lan	- 01 bài quốc tế - 01 bài báo trong nước (từ 1 điểm trở lên)	CS2024-TN06-22	17,5	17,5	0	6/2024-6/2026	24 tháng
23	Nghiên cứu xây dựng sản phẩm du lịch trải nghiệm dựa trên giá trị tự nhiên, văn hóa và lịch sử tại tỉnh Thái Nguyên	TS. Chu Thành Huy	- 01 bài báo Scopus - 01 sách chuyên khảo	CS2024-TN06-23	25,0	25,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng



STT	Tên đề tài, nhiệm vụ	Chủ nhiệm ĐT	Sản phẩm đề tài	Mã số	Tổng kinh phí (triệu đồng)	Kinh phí từ nguồn đơn vị chủ trì (triệu đồng)	Nguồn khác	Thời gian thực hiện	Ghi chú
24	So sánh phương tiện biểu hiện nghĩa liên nhân trong các bài báo khoa học bằng tiếng Anh (Mĩ) và tiếng Việt	ThS. Dương Thị Thảo	-02 bài báo trong nước (từ 1 điểm trở lên)	CS2024-TN06-24	15,0	15,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
25	Nghiên cứu vận dụng marketing địa phương nhằm thúc đẩy phát triển du lịch tỉnh Thái Nguyên	ThS. Hoàng Thị Phương Nga	'-02 bài báo trong nước (từ 1 điểm trở lên)	CS2024-TN06-25	15,0	15,0	0	6/2024-6/2026	24 tháng
Tổng cộng					777,5	777,5	0		

Danh mục gồm 25 đề tài./.

Số: 422 /QĐ-ĐHKH

Thái Nguyên, ngày 17 tháng 3 năm 2025

QUYẾT ĐỊNH

Về việc thành lập Hội đồng nghiệm thu
đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở, mã số: CS2024-TN06-17

HIỆU TRƯỞNG TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

Căn cứ Quyết định số 1901/QĐ-TTg ngày 23/12/2008 của Thủ tướng Chính phủ về việc thành lập Trường Đại học Khoa học trực thuộc Đại học Thái Nguyên;

Căn cứ Nghị quyết số 30/NQ-HĐTTĐHKH ngày 29/3/2021 của Hội đồng trường Trường Đại học Khoa học về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Quyết định số 464/QĐ-ĐHKH ngày 28/4/2022 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học ban hành Quy định về công tác quản lý khoa học và công nghệ của Trường Đại học Khoa học;

Căn cứ Thuyết minh đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở “Ảnh hưởng của môi trường thủy nhiệt tới đặc trưng và khả năng hấp phụ một số chất màu của hydrochar bã chưng cất tinh dầu sả”, mã số: CS2024-TN06-17 do PGS.TS. Trương Thị Thảo là chủ nhiệm đề tài;

Theo đề nghị của Viện trưởng Viện Khoa học và công nghệ.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng nghiệm thu đề tài khoa học và công nghệ cấp cơ sở “Ảnh hưởng của môi trường thủy nhiệt tới đặc trưng và khả năng hấp phụ một số chất màu của hydrochar bã chưng cất tinh dầu sả”, mã số: CS2024-TN06-17. Chủ nhiệm đề tài: PGS.TS. Trương Thị Thảo. Cơ quan chủ trì: Trường Đại học Khoa học (có danh sách kèm theo).

Điều 2. Hội đồng có nhiệm vụ đánh giá toàn diện việc thực hiện đề tài so với thuyết minh đề tài và xếp loại đề tài. Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Các ông (bà) Viện trưởng Viện KH&CN, Trưởng các đơn vị có liên quan, PGS.TS. Trương Thị Thảo và các cá nhân có tên trong danh sách tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này. /.

Nơi nhận:

- Như Điều 3(t/h);
- BGH (b/c);
- QLVB;
- Lưu: VT, Viện KH&CN (6).

KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG



PGS.TS. Phạm Thế Chính

DANH SÁCH HỘI ĐỒNG NGHIỆM THU
ĐỀ TÀI KH&CN CẤP CƠ SỞ, MÃ SỐ: CS2024-TN06-05
(Kèm theo Quyết định số 422/QĐ-ĐHKH, ngày 17 tháng 3 năm 2025
của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học)

TT	Họ và tên	Cơ quan công tác	Chức danh trong HĐ
1	PGS.TS. Nguyễn Xuân Ca	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	Chủ tịch Hội đồng
2	TS. Nguyễn Thị Hồng Hoa	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	UV Thư ký
3	PGS.TS. Văn Hữu Tập	Trung tâm Phát triển Công nghệ mới, Đại học Thái Nguyên	UV Phản biện
4	PGS.TS. Bùi Minh Quý	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	UV Phản biện
5	PGS.TS. Vương Trường Xuân	Trường Đại học Khoa học - ĐHTN	UV Hội đồng

Ấn định Hội đồng gồm 05 thành viên./.

Thư ký hành chính: ThS. Lô Thị Huế - Chuyên viên Viện Khoa học và Công nghệ.

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

ẢNH HƯỞNG CỦA MÔI TRƯỜNG THỦY NHIỆT TỚI ĐẶC TRƯNG
VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ MỘT SỐ CHẤT MÀU CỦA HYDROCHAR
BÃ CHUNG CÁT TINH DẦU SẢ

Mã số: CS2024-TN06-17

Chủ nhiệm đề tài: PGS.TS. Trương Thị Thảo

Thái Nguyên, 03/2025

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ

ẢNH HƯỞNG CỦA MÔI TRƯỜNG THỦY NHIỆT TỚI ĐẶC TRƯNG
VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ MỘT SỐ CHẤT MÀU CỦA HYDROCHAR
BÃ CHUNG CÁT TINH DẦU SẢ

Mã số: CS2024-TN06-17

Xác nhận của tổ chức chủ trì
(ký, họ tên, đóng dấu)

Chủ nhiệm đề tài
(ký, họ tên)

PGS.TS. Trương Thị Thảo

Thái Nguyên, 2025

DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA ĐỀ TÀI VÀ ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

Stt	Họ và tên	Đơn vị công tác, lĩnh vực chuyên môn
1	PGS.TS. Trương Thị Thảo	- Đơn vị: Khoa Hoá học, Trường ĐH Khoa học - Chuyên môn: Hoá lý thuyết và Hoá lý

MỤC LỤC

1. MỞ ĐẦU.....	3
2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU.....	4
3. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU.....	4
4. CÁCH TIẾP CẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	4
5. TỔNG QUAN.....	5
5.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu vật liệu hydrochar (sả)	6
5.2. Tổng quan về tình hình ô nhiễm chất màu trong nước và phương pháp hấp phụ xử lý ô nhiễm chất màu MB, RhB trong nước	9
6. THỰC NGHIỆM.....	6
6.1. Hóa chất thiết bị.....	9
6.1.1. Hóa chất.....	9
6.1.2. Dụng cụ.....	9
6.2. Các nội dung thực nghiệm.....	9
6.2.1 Chế tạo vật liệu.....	9
6.2.2. Các Phương pháp nghiên cứu vật liệu.....	9
6.2.3. Phương pháp hấp phụ loại bỏ MB, RhB trong nước.....	10
7. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.....	12
7.1. Các đặc trưng của vật liệu hydrochar bã sả.....	12
7.2. Nghiên cứu hấp phụ đơn chất màu MB và RhB.....	17
7.3. Nghiên cứu hấp phụ đồng thời MB và RhB.....	22
8. KẾT LUẬN CHUNG.....	26
9. TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	28

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. Phổ XRD (a), FTIR (b), đường cong từ trễ $M(H)$ (c) và phổ EDX (d) của BFO, CFO và CB NCs.....	13
Hình 2. Ảnh SEM và TEM của BFO (a), CFO (b) và CB NCs (c).....	15
Hình 3. (a) Đường hấp phụ và khử hấp phụ đẳng nhiệt và (b) sự phân bố kích thước lỗ xốp sử dụng phương pháp BJH của CB55 NCs.....	16
Hình 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới khả năng hấp phụ (a) và pH dung dịch sau hấp phụ (b).....	17
Fig. 5. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn ion $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ và $Zn(II)$ trên bề mặt CB NCs (1.0 g/L).....	20
Fig. 6. Một số mô hình đường cong động học hấp phụ của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn ion $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ và $Zn(II)$ trên bề mặt CB NCs (1.0 g/L) tại $25^{\circ}C$ và $40^{\circ}C$ pH 5.....	21
Fig. 8. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đồng thời các ion $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ và $Zn(II)$ trên bề mặt CB NCs (5.0 g/L).....	24
Bảng 1. Một số đại lượng hấp phụ đẳng nhiệt trong trường hợp hấp phụ đơn ion và hấp phụ đồng thời hỗn hợp 5 ion $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ and $Zn(II)$ bởi CB NCs.	Error! Bookmark not defined.
Fig. 9. Một số mô hình đường cong động học hấp phụ của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đồng thời các ion $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ và $Zn(II)$ trên bề mặt CB NCs (1,0 g/L hoặc 5,0 g/L) tại $25^{\circ}C$ pH 5.....	Error! Bookmark not defined.
Hình. 10. Đường cong động học bậc hai của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đồng thời các ion $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ and $Zn(II)$ bởi CB NCs 1 g/L tại pH 5, $25^{\circ}C$ và $40^{\circ}C$	Error! Bookmark not defined.
Hình 11. Khả năng tái sử dụng vật liệu CB NCs sau hấp phụ đồng thời các ion $Pb(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$ and $Cu(II)$	Error! Bookmark not defined.

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. Danh mục các thiết bị sử dụng.....	9
Bảng 2. Các điều kiện đo độ hấp thụ quang xác định hàm lượng chì bằng phương pháp ICP.....	Error! Bookmark not defined.
Bảng 3. Một số đại lượng hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của quá trình hấp phụ các ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) bởi CB NCs	25
Bảng 4. Đặc trưng nhiệt động học và động học hấp phụ các ion Pb(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) trên bề mặt CB NCs.....	Error! Bookmark not defined.

DANH MỤC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

Stt	Ký hiệu	Ý nghĩa
1	MB	Methylene blue
2	RhB	Rhodamine B
	C VĐH	Carbon vô định hình
3	LDR	Bã chung cát tinh dầu sả
	LH, SLH, KLH, PLH	Ký hiệu tên mẫu ứng với môi trường thủy nhiệt (Nước, H ₂ SO ₄ 1 M, KOH 1 M, H ₃ PO ₄ 5 %)
	DW	Nước cất
4	XRD	Nhiễu xạ tia X
5	FTIR	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
6	EDS	Phổ hấp thụ tán xạ năng lượng
7	SEM	Kính hiển vi điện tử quét
8	Raman	Phương pháp phổ tán xạ
9	BET	Thuyết hấp phụ BET
10	T _R	Nhiệt độ phản ứng
11	t _R	Thời gian phản ứng
12	C	Nồng độ dung dịch
13	R ²	Hệ số tương quan
14	Q _(max/c)	Dung lượng hấp phụ (cực đại/cân bằng)

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung

- Tên đề tài: **Ảnh hưởng của môi trường thủy nhiệt tới đặc trưng và khả năng hấp phụ một số chất màu của hydrochar bã chưng cất tinh dầu sả.**

- Mã số: **CS2024-TN06-17**

- Chủ nhiệm: PGS.TS. Trương Thị Thảo

- Tổ chức chủ trì: Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên

- Thời gian thực hiện: 06/2024 - 06/2026

2. Mục tiêu

- Lựa chọn môi trường thủy nhiệt phù hợp chế tạo hydrochar sả có các đặc trưng phù hợp làm chất hấp phụ (độc lập và đồng thời) nhằm xử lý ô nhiễm MB và RhB trong nước.

- Nghiên cứu các đặc trưng vật liệu, đánh giá khả năng hấp phụ đơn và hỗn hợp chất màu MB và RhB trong nước của vật liệu tổng hợp được, phân tích mối quan hệ giữa các đặc trưng vật liệu với khả năng hấp phụ. Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu

- Nghiên cứu nhiệt động học và cơ chế quá trình hấp phụ MB, RhB bằng hydrochar chế tạo được.

3. Tính mới, tính sáng tạo

Lần đầu tiên tổng hợp thành công hydrochar từ bã chưng cất tinh dầu sả bằng phương pháp thủy nhiệt trong các môi trường khác nhau. Vật liệu thủy nhiệt trong môi trường H_3PO_4 5 % đã tạo ra vật liệu có đặc trưng mong muốn: vật liệu có hàm lượng carbon cao nhất, kích thước nhỏ và đồng đều nhất, cấu trúc xốp nhất, diện tích bề mặt riêng lớn nhất. Vật liệu có khả năng hấp phụ tốt MB và RhB cả ở trạng thái đơn thành phần hay hỗn hợp hai thành phần.

Hydrochar đầu tiên được ứng dụng làm chất hấp phụ đồng thời MB và RhB với hiệu quả cao.

4. Kết quả nghiên cứu

Đề tài đã đạt được mục tiêu đề ra.

- Các môi trường khác nhau ảnh hưởng đáng kể tới đặc trưng của hydrochar bã sả chế tạo được. Môi trường thủy nhiệt H_3PO_4 5% tạo ra vật liệu phù hợp nhất: vật liệu có hàm lượng carbon cao nhất (77,66 % nguyên tử), kích thước nhỏ và đồng đều, khoảng 0,2x0,4 mm, cấu trúc xốp nhất và bề mặt riêng lớn, 28,37 m²/g.

- Đánh giá khả năng hấp phụ đơn và hỗn hợp MB, RhB trong nước ở các điều kiện khác nhau: pH, nồng độ vật liệu, nồng độ ion, thời gian, nhiệt độ. Hiệu suất hấp phụ phụ thuộc pH dung dịch: tốt nhất tại pH 4. Nồng độ vật liệu càng cao, nồng độ ban đầu ion kim loại càng thấp thì hiệu quả hấp phụ càng tăng. Cân bằng hấp phụ đạt được ở khoảng 120 phút. Hiệu quả hấp phụ tăng nhẹ khi nhiệt độ tăng. Dung lượng hấp phụ tối đa MB và RhB lần lượt là 97 và 78 mg/g. Khả năng hấp phụ hỗn hợp giảm nhẹ. Khả năng hấp phụ giảm không đáng kể sau 6 lần tái sử dụng.

- Hấp phụ đơn chất màu tuân theo mô hình đẳng nhiệt Sips, động học hấp phụ đơn chất màu và hỗn hợp chất màu đều tuân theo mô hình động học bậc 2. Các quá trình hấp phụ đều tự phát và tỏa nhiệt.

- Cơ chế hấp phụ chủ yếu gồm tương tác π - π của hydrochar với RhB chủ yếu bởi vòng thơm trong khi giữa MB với hydrochar là do liên kết C=N, C=O của MB với hydrochar và liên kết hydro.

5. Sản phẩm

5.1. Sản phẩm khoa học:

- Xuất bản 01 Bài báo quốc tế thuộc danh mục ISI (Q1): Thi Thu Uyen Le, Thi Giang Ngo, Ngoc Anh Hoang, Van Hao Nguyen, Van Dang Nguyen, Le Phuong Hoang, Tien Duc Pham, Thi Thao Truong, 2025, Adsorption Characteristics of Single and Binary Mixture of Methylen Blue and Rhodamine B of novel Hydrochar Derived from Lemongrass Essential Oil Distillation Residue, Journal of Molecular Liquids 425 (2025) 127205, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127205>.

5.2. Sản phẩm đào tạo:

- Không.

6. Phương thức chuyển giao, địa chỉ ứng dụng, tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu:

- Khả năng áp dụng: Vật liệu hydrochar bã sả biến tính H_3PO_4 có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường.

- Phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu: cung cấp tài liệu tham khảo cho cơ quan quản lý chủ trì khoa học (Trường Đại học Khoa học).

Ngày 22 tháng 03 năm 2025

Chủ nhiệm đề tài

PGS.TS. Trương Thị Thảo

THAINGUYEN UNIVERSITY
THAINGUYEN UNIVERSITY OF SCIENCES

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information

- Project title: Influence of hydrothermal environment to characteristics and adsorption capacity some dyes of hydrochar derived from lemongrass essential oil distillation residue.

- Code Number: **CS2024-TN06-17**

- Coordinator: Assoc.Prof. Dr. Truong Thi Thao

- Implementing institution: Thai Nguyen University of Science, Thai Nguyen University

- Duration: from 06/2024 to 03/2025

2. Objectives

- Choosing a suitable hydrothermal environment to produce lemongrass hydrochar with suitable characteristics as an adsorbent (independently and simultaneously) to treat MB and RhB pollution in water.

- Study characterization of prepared lemongrass hydrochar, evaluate the single and mixed adsorption ability for MB and RhB of obtained hydrochar, analyze the relation between the characterization and adsorption ability. Evaluate the reuse of prepared material.

- Kinetic, thermodynamic study and mechanism of MB and RhB adsorption process by prepared lemongrass hydrochar.

3. Creativeness and innovativeness

For the first time, hydrochar was successfully synthesized from the distillation residue of lemongrass essential oil (LDR) by hydrothermal method in different environments. Hydrothermal materials in 5% H_3PO_4 environment have created materials with desirable characteristics: the highest carbon content, smallest and most uniform size, most porous structure, and largest specific surface area.

The first hydrochar was applied as a simultaneous adsorbent for MB and RhB with high efficiency.

4. Research results

The project has achieved its set goals:

- Hydrothermal environment had important influence on the properties of hydrochar prepared from LDR. The PLH sample (synthesized in 5 % H_3PO_4 solution) consists of relatively small and most uniform particles, about 0,2x0,4 mm in size, with the most porous structure and largest specific surface area, 28,37 m^2/g
- The optimal adsorption was at pH 4, 120 to 180 min, adsorbent dose increased and initial concentration of MB and RhB decreased. The maximum sorption capacity for MB and RhB were about 97 and 78 mg/g, respectively, insignificantly reduced in mixed adsorption at different mole ratios. The sorption capacity after regeneration increased slightly in individual adsorption and decreased slightly in mixed adsorption after six cycles
- The single adsorption followed the Sips isotherm model, the surface of PLH is heterogeneous. Both single adsorption and mixed adsorption were well fitted with the pseudo-second-order kinetic model, spontaneous, and endothermic.
- The *dominant adsorption mechanism included π - π interactions from aromatic ring between RhB and PLH*, while for MB were *π - π interactions from C=N and C=C in MB to PLH, and the hydrogen* bonding between the nitrogen in MB and the O-H group in.

5. Products

5.1. Scientific products:

- Published 01 ISI (Q1) research article.

Thi Thu Uyen Le, Thi Giang Ngo, Ngoc Anh Hoang, Van Hao Nguyen, Van Dang Nguyen, Le Phuong Hoang, Tien Duc Pham, Thi Thao Truong, 2025, Adsorption Characteristics of Single and Binary Mixture of Methylene Blue and Rhodamine B on novel Hydrochar Derived from Lemongrass Essential Oil Distillation Residue, Journal of Molecular Liquids 425 (2025) 127205, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127205>.

5.2. Training products:

- None.

6. Transfer alternatives, application institutions, impacts and benefits of research results:

- Applicability: H_3PO_4 modified lemongrass hydrochar has application potential in the field of environmental pollution treatment.

- Method of transferring research results: providing reference documents to the scientific management agency (TNUS -Thai Nguyen University of Sciency).

March, 10th, 2025

Coordinator

Assoc. Prof. Truong Thi Thao

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Ô nhiễm môi trường luôn là vấn đề nóng toàn cầu hiện nay. Ô nhiễm môi trường nước, ô nhiễm môi trường khí, ô nhiễm môi trường đất đều đang gây nhiều hậu quả nghiêm trọng tới sức khỏe con người và môi trường sinh thái nói chung. Trong đó, nghiêm trọng nhất là ô nhiễm môi trường nước, do nước có mặt khắp nơi trên bề mặt trái đất và sự xâm nhập từ nước vào khí quyển hay đất đều diễn ra hàng ngày hàng giờ. Xử lý ô nhiễm môi trường là một công việc được quan tâm hàng đầu hiện nay.

Ngành may mặc, giày da là một ngành sản xuất với quy mô liên tục gia tăng trên toàn cầu, do đó lượng chất màu mà ngành công nghiệp này thải ra môi trường cũng tăng không ngừng. Các chất màu không chỉ ảnh hưởng về mặt thẩm mỹ với nguồn nước mà còn gây ảnh hưởng tới sự quang hợp, sự hô hấp của động thực vật dưới nước, khả năng hấp thụ ánh sáng và năng lượng của nước và sinh vật dưới nước nói chung. Các chất màu này đều khá bền trong môi trường, có thể xâm nhập vào cơ thể sinh vật, tham gia vào chuỗi thức ăn, nguy cơ gây ra nhiều loại bệnh tật, kể cả ung thư. Do đó, xử lý ô nhiễm chất màu là rất cần thiết [1].

Việc xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ nói chung và chất màu nói riêng đã và đang được nghiên cứu, áp dụng nhiều phương pháp khác nhau. Trong đó, hấp phụ là một phương pháp khá đơn giản mà hiệu quả, thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Một trong số các chất hấp phụ được quan tâm nhất hiện nay là than sinh học. Đây là loại than được chế tạo từ các nguồn sinh khối khác nhau, thường là phụ phẩm nông nghiệp, chăn nuôi, và cả công nghiệp. Vừa tận dụng nguồn nguyên liệu sẵn có, rẻ tiền, vừa hạn chế việc xử lý chúng theo phương pháp truyền thống như đốt bỏ gây ra ô nhiễm môi trường.

Nhiều than hoạt tính có nguồn gốc sinh khối đã được nghiên cứu hấp phụ các chất màu, kháng sinh [2,3]. Nhiệt phân là phương pháp truyền thống và được nghiên cứu rộng rãi, còn thủy nhiệt là Phương pháp than hóa mới phát triển gần đây, có nhiều lợi thế nhưng chưa được nghiên cứu rộng rãi. Sả là một nguồn nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có, hàm lượng xenllulose cao. Tinh dầu sả là một sản phẩm được ưa chuộng và ứng dụng trong nhiều mỹ phẩm, dược phẩm và một số lĩnh vực khác trên toàn thế giới, nhu cầu tinh dầu sả lớn nên bã sau chưng cất tinh dầu của sả cũng rất lớn, lại qua quá trình chưng cất đã làm cấu trúc sả bị phân hủy một phần, rất thuận lợi cho quá trình chế tạo than hoạt tính. Tuy nhiên, việc chế tạo than hoạt tính từ bã chưng cất tinh dầu sả (cả pyrochar và hydrochar) ở trong nước và trên thế giới còn vô cùng ít nghiên cứu được công bố. Trong nghiên cứu này, chúng tôi hướng tới nghiên cứu chế tạo than sinh học theo phương pháp thủy nhiệt trong các môi trường khác nhau, nhằm giảm nhiệt độ thủy nhiệt và thời gian chế tạo mẫu, nâng cao chất

lượng than sinh học sử dụng hấp phụ độc lập và đồng thời MB và RhB trong nước. Vì vậy, trên cơ sở trang thiết bị sẵn có và tận dụng tối đa nguồn lực tại chỗ, đáp ứng nhu cầu khoa học và thực tế sản xuất, chúng tôi lựa chọn đề xuất thực hiện *“Ảnh hưởng của môi trường thủy nhiệt tới đặc trưng và khả năng hấp phụ một số chất màu của hydrochar bã chưng cất tinh dầu sả”*.

2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

- Chế tạo thành công vật liệu hydrochar từ bã sả trong các điều kiện thủy nhiệt khác nhau.

- Nghiên cứu các đặc trưng vật liệu, đánh giá khả năng hấp phụ đơn và hỗn hợp chất màu MB và RhB trong nước của vật liệu tổng hợp được, phân tích mối quan hệ giữa các đặc trưng vật liệu với khả năng hấp phụ. Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu

- Nghiên cứu nhiệt động học và cơ chế quá trình hấp phụ MB, RhB bằng hydrochar chế tạo được.

3. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

3.1. Đối tượng nghiên cứu

- Vật liệu hydrochar từ bã chưng cất tinh dầu sả.
- Chất màu MB và RhB
- Các điều kiện ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ độc lập và đồng thời MB và RhB của hydrochar.

3.2. Phạm vi nghiên cứu

- Điều kiện môi trường phản ứng thủy nhiệt bã chưng cất tinh dầu sả.
- Các đặc trưng vật liệu.
- Khả năng hấp phụ độc lập và đồng thời MB và RhB của hydrochar.
- Nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm tại Phòng Thí nghiệm Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học, ĐH Thái Nguyên.

4. CÁCH TIẾP CẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

4.1. Cách tiếp cận

- Tổng quan tài liệu các nghiên cứu đã công bố trong và ngoài nước, đặc biệt cập nhật các năm gần đây. Xác định điều kiện trang thiết bị hiện có và khả năng đầu tư mới hay liên kết hợp tác. Từ đó xây dựng phương án thực nghiệm phù hợp với điều kiện thực nghiệm.

- Tiến hành thực nghiệm theo kế hoạch, vận dụng các phương pháp phân tích hiện đại và các kết quả đã công bố để phân tích, đánh giá kết quả thực nghiệm thu được

- Các kết quả nghiên cứu được đánh giá công khai bằng các công bố trên các tạp chí chuyên ngành uy tín.

4.2. Phương pháp nghiên cứu

- Tìm kiếm, thu thập tài liệu tham khảo từ các tạp chí chuyên ngành ở trong nước và quốc tế qua các nguồn như thư viện, mạng internet.

- Đề tài được thực hiện chủ yếu bằng phương pháp thực nghiệm: mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt; thử nghiệm khả năng hấp phụ độc lập và hấp phụ đồng thời 2 chất màu MB và RhB.

- Các đặc trưng của vật liệu được phân tích bằng một số kỹ thuật hiện đại như: phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng (EDS), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, FE–SEM), ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ tán xạ Raman, cấu trúc xốp và bề mặt riêng BET.

- Nồng độ chất màu MB và RhB trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV – Vis.

- Sử dụng một số phần mềm chuyên dụng (Origin, UniCell, Celref, Imager, KGraph35) để tính toán và đánh giá các thông số của vật liệu và hấp phụ từ dữ liệu của các phép đo thực nghiệm.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu vật liệu hydrochar bã sả và phương pháp hấp phụ loại bỏ MB, RhB trong nước

Trong nhiều năm qua, việc xử lý ô nhiễm chất màu trong môi trường nước đã được nhiều nhà khoa học trong nước quan tâm nghiên cứu theo nhiều phương pháp khác nhau, trong đó nổi bật là số lượng nghiên cứu theo phương pháp hấp phụ [4-18]. Các vật liệu hấp phụ được nghiên cứu rất đa dạng: vật liệu tự nhiên qua xử lý hóa học như: bột vỏ trai biến tính bằng EDTA [4], diatomit phú Yên [5]; vật liệu composite chitosan-manhetit [6], $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Bentonite}$ [7], hydrogel glucomannan/graphene oxide [8], vật liệu mao quản trung bình sắt (III) carboxylate *MIL-100(Fe)* [9,10]; than sinh học nhiệt phân và composite của than sinh học nhiệt phân chế tạo từ vỏ ngô và lõi ngô [11], hạt macca [12], cây mai dương [13], rom rạ [14], cành thanh long [15], bã mía [16], composite của than hoạt tính (từ vỏ dừa) [17,18], ... Có thể nói, nhiều loại than sinh học chế tạo từ các sinh khối khác nhau, trong dải nồng độ khác nhau, từ vài mg/L đến vài trăm mg/L, trong môi trường acid, trung tính đến base và hiệu quả đều khá tốt, hiệu suất hấp phụ trên 90%, dung lượng hấp phụ từ 13,7 mg/g – 198,69 mg/g. Tuy nhiên, nghiên cứu dùng bã sả chế tạo than sinh học và hấp phụ thuốc nhuộm còn rất ít ỏi. Bã chưng cất tinh dầu sả là luôn có một lượng phế thải khá lớn do nhu cầu tinh dầu sả cao trong nhiều lĩnh vực ứng dụng không chỉ ở Việt Nam mà trên toàn thế giới. Nhóm chúng tôi đã có 01 công bố đầu tiên về chế tạo hydrochar bã sả và hấp phụ kháng sinh amoxicillin [19].

1.2. Tổng quan tình hình nghiên cứu vật liệu hydrochar bã sả và phương pháp hấp phụ loại bỏ MB, RhB trên thế giới

MB và RhB là những thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến, cũng vì vậy mà việc nghiên cứu xử lý ô nhiễm chất màu trong nước trên thế giới cũng nghiên cứu nhiều nhất về hai chất này, đặc biệt là phương pháp hấp phụ. Rất nhiều loại chất hấp phụ đã được nghiên cứu, từ các vật liệu sẵn có trong tự nhiên như các loại đất sét, đá, các thành phần của cây trồng (thân, lá rế, quả, hạt, vỏ quả, ... được sơ chế - xử lý vật lý hay qua xử lý hóa học) hay động vật (xương, mai cua, vỏ sò, ...) đến các vật liệu tổng hợp như các oxide, hỗn hợp oxide, polymer, các vật liệu biến tính từ chúng [20]. Hiện nay các chất hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên rất được quan tâm.

Kusuma *et al.* [21] đã thống kê các nghiên cứu dùng lá cây chế tạo vật liệu hấp phụ riêng MB cho thấy, từ khi công bố đầu tiên năm 1971 tới nay (3/2025) đã có hơn 120 nghiên cứu. Trong thống kê này, Kusuma đã phân tích, so sánh và chỉ rõ ưu điểm của các kết quả nghiên cứu xử lý MB bằng phương pháp hấp phụ so với quang xúc tác – một phương pháp cũng được nghiên cứu rất nhiều – cho thấy: phương pháp quang xúc tác mặc dù hiệu quả tái sử dụng rất cao nhưng thường cần

thời gian tương tác dài hơn, đòi hỏi loại ánh sáng đặc thù (ví dụ đèn UV) và hiệu suất thấp hơn phương pháp hấp phụ. E. Santoso [22] đã thống kê chỉ trong vòng từ năm 2008 tới 2019, số công bố về nghiên cứu hấp phụ MB bằng các chất hấp phụ trên cơ sở carbon từ khoảng 600 công bố/ năm tăng tới hơn 3000 công bố/năm, trong đó nhiều nhất là biochar, carbon hoạt tính có nguồn gốc sinh khối và biochar biến tính, composite của biochar.

Một thống kê tương tự đã được P.O. Oladoye thực hiện với các nghiên cứu về Rhodamine B [23]. P.O. Oladoye đã thống kê được khoảng 170 nghiên cứu xử lý ô nhiễm RhB trong môi trường nước, trong đó, các phương pháp phân hủy quang - hóa, phân hủy điện - hóa, phân hủy hóa học khoảng 55 nghiên cứu, phương pháp hấp phụ có khoảng 75 nghiên cứu và khoảng 15 nghiên cứu về hấp phụ đồng thời RhB với chất màu khác. Trong đó, các nghiên cứu sử dụng các loại vật liệu hấp phụ đa dạng như: khoáng sét, bentonite, zeolite, montmorillonite, các vật liệu mới như raphene oxide, molybdenum disulfide, metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), và MXenes hay than hoạt tính và than sinh học. Than hoạt tính là một vật liệu hiệu quả nhưng đắt đỏ, các nghiên cứu gần đây đã tập trung vào nghiên cứu than sinh học thay thế than hoạt tính với chi phí thấp hơn nhiều, thân thiện môi trường lại rất hiệu quả. F. Amalina [24] cũng đã thống kê các phụ phẩm sinh khối dùng chế tạo than hoạt tính và biochar hấp phụ RhB, dung lượng hấp phụ cực đại đạt tới 368 mg/g.

Các thống kê trên cho thấy, hấp phụ là một phương pháp phù hợp, có nhiều ưu điểm. Và việc sử dụng các nguồn sinh khối – phụ phẩm của công nghiệp và công nghiệp đang là một xu hướng rất được quan tâm. Các sinh khối này có thể xử lý sơ bộ và sử dụng trực tiếp, tuy nhiên độ bền của vật liệu rất không cao. Do đó, các nguồn sinh khối cần được xử lý nhiệt và các xử lý hóa học, vừa tăng độ bền vật liệu, vừa điều chỉnh được đặc trưng vật liệu theo mong muốn sử dụng và tăng đáng kể hoạt tính của vật liệu. Ban đầu, các sinh khối thường được xử lý nhiệt theo phương pháp truyền thống là nhiệt phân (300-700°C) nhằm than hóa sinh khối, sản phẩm thu được gọi là biochar – than sinh học, sau đó là kết hợp xử lý hóa học (hoạt hóa) vào trước, trong hoặc sau xử lý nhiệt để biến tính than sinh học thu được. Các phương pháp này đã tạo ra hàng loạt loại than sinh học rất hiệu quả, với khoảng 14000 báo cáo đã được công bố từ những năm 1980 tới nay [25]. Tuy nhiên gần đây đang phát triển một phương pháp xử lý nhiệt hiện đại hơn, đó là quá trình than hóa thủy nhiệt, sản phẩm cũng là than sinh học nhưng được gọi là hydrochar, phân biệt về phương pháp chế tạo so với biochar (chính xác hơn là pyrochar). Hydrochar có ưu điểm là quá trình tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể so với biochar, chỉ 180-260°C, sinh khối không cần làm khô, không phát thải CO₂ mà lại giữ được trong cấu trúc nhiều đặc trưng hữu cơ của sinh khối như các loại nhóm chức, giúp điều chỉnh điện tích vật liệu khá thuận lợi. Vật liệu hydrochar cũng có thể hoạt hóa nguyên liệu

trước khi thủy nhiệt, kết hợp trong quá trình thủy nhiệt hoặc sau khi thủy nhiệt. Tuy nhiên thủy nhiệt có một số hạn chế như yêu cầu cao hơn về thiết bị, nhất là thời gian chế tạo dài hơn nhiệt phân, nên xu hướng là kết hợp hoạt hóa trong cùng quá trình thủy nhiệt để rút ngắn thời gian chế tạo vật liệu. Vì vậy, việc lựa chọn môi trường thủy nhiệt phù hợp (chất hoạt hóa) trở thành một hướng nghiên cứu ưu tiên, nhưng lại chưa có nhiều nghiên cứu. Hơn nữa, việc áp dụng phương pháp thủy nhiệt đến nay còn chưa phổ biến, số lượng nghiên cứu được công bố chưa nhiều [24], mặc dù các kết quả nghiên cứu hiện có cho thấy, hydrochar có hiệu quả tốt trong xử lý các chất ô nhiễm cả vô cơ và hữu cơ bằng phương pháp hấp phụ [4, 26, 27].

Hấp phụ MB đã được nghiên cứu rộng rãi trên toàn cầu bằng cách sử dụng nhiều loại chất hấp phụ khác nhau, đặc biệt là vật liệu gốc carbon [21, 28, 29]. Hydrochar có nguồn gốc từ các nguồn sinh khối khác nhau, bao gồm hydrochar gỗ thông Mason, gỗ tuyết tùng, tre, vỏ dừa, vỏ hồ đào, rơm lúa mì, rơm ngô, rơm rạ [30], vỏ cà phê [31], *shorrea* spp. [32], vỏ quả hạch [33], quả lựu [34], than hydrochar từ bùn thải [35], than hydrochar biến tính [36], hoặc hỗn hợp than hydrochar từ quả óc chó và silicat [37]. Tất cả đều thể hiện khả năng hấp phụ đối với MB dao động từ 64,43 đến 657,76 mg/g, chứng tỏ tiềm năng của chúng là có hiệu quả về mặt chi phí trong xử lý nước thải. Tuy nhiên, chỉ có một số lượng hạn chế hydrochar có nguồn gốc từ dư lượng nông nghiệp đã được nghiên cứu để hấp thụ RhB [38-40]. Ví dụ, Kohzadi và cộng sự. đã sử dụng rơm lúa mì để sản xuất hydrochar và pyrochar, nhận thấy rằng hydrochar hấp thụ RhB nhiều hơn khoảng 1,7 lần so với pyrochar và hiệu quả gấp đôi so với rơm lúa mì chưa được xử lý. Khi được biến tính bằng Fe, khả năng hấp phụ RhB của hydrochar rơm lúa mì tăng lên đáng kể, lên 80 mg/g trong khi pyrochar rơm lúa mì biến tính Fe cho thấy ít cải thiện [41]. Axit citric đã biến tính hydrochar từ dư lượng furfural hấp phụ RhB tối đa theo lý thuyết là 39,46 mg.g⁻¹ ở pH 3, với tỷ lệ 92,74% sau năm chu kỳ tái sinh [42]. Một số chất hấp phụ từ dư lượng nông nghiệp đã được đánh giá về khả năng hấp phụ riêng lẻ cả MB và RhB. Các ví dụ bao gồm lá bơ hạt mỡ [43], than sinh học hoạt hóa sợi cellulose [44], vỏ nhãn hoạt tính HNO₃ [45], than sinh học vỏ hạt *Pongamia glabra*, [46], than sinh học và than sinh học biến tính bằng EDTA của vỏ hạt cò [47], hạt *Aleurites Moluccana* [48], vi nhựa trước và sau khi chiếu xạ tia cực tím [49]. Hỗn hợp MB và RhB được hấp phụ bởi một số chất hấp phụ có nguồn gốc từ thiên nhiên như: diatomite Việt Nam biến tính kiềm [50]; zeolite tự nhiên thương mại từ các mỏ ở Semnan, Iran [51]; chất thải nông nghiệp như bã xơ *Onocarpus bacaba* Mart (được thu gom tại Itacoatiara, bang Amazonas, Brazil), ở dạng tự nhiên (OBMi) và biến tính bằng NaOH (OBMm), trong đó OBMm hiệu quả hơn [52]; pyrochar của vỏ sắn (thu được từ một trang trại ở Djakotomey, Benin) đã được nghiên cứu về khả năng hấp phụ đơn lẻ và đồng thời MB, malachite green (MG) và RhB cho thấy, khả năng hấp phụ MB nằm trong khoảng từ 20,48 mg/g đến 407,98

mg/g, RhB là 5,51 mg/g đến 143,70 mg/g, và trong hấp phụ hỗn hợp MB và RhB đạt 10,00 mg/g đến 145,60 mg/g đối với MB và 4,82 mg/g đến 67,06 mg/g đối với RhB [53]. Mặc dù có những lợi ích về môi trường và năng lượng của quá trình thủy nhiệt so với quá trình nhiệt phân, chưa có nghiên cứu nào về hydrochar để hấp phụ đồng thời MB và RhB được công bố. Hơn nữa, có rất ít nghiên cứu về sản xuất than sinh học từ cặn chưng cất tinh dầu sả (LDR).

Sả (*Cymbopogon spec.*) là một loại cây nhiệt đới và cận nhiệt đới phổ biến, một lượng nhỏ được sử dụng trực tiếp trong thực phẩm và y học, còn lại chủ yếu được sử dụng để sản xuất tinh dầu sả, một tinh dầu phổ biến rộng rãi trên toàn thế giới, do mùi hương và nhiều lợi ích cho sức khỏe. Thị trường tinh dầu sả toàn cầu dự kiến sẽ tăng từ 41,98 triệu USD lên 81,43 triệu USD trong khoảng thời gian từ năm 2021 đến năm 2028, với tỷ lệ tăng trưởng gộp hàng năm là 9,3% [54]. Vì vậy, LDR, phế phẩm từ quá trình sản xuất tinh dầu sả, có sản lượng hàng năm rất lớn. Quá trình chưng cất đóng vai trò là giai đoạn tiền xử lý, giúp đơn giản hóa quá trình cacbon hóa LDR, rút ngắn thời gian và tiết kiệm năng lượng. Hiện nay, chỉ có một số nghiên cứu báo cáo việc sản xuất pyrochar từ bã sả để ứng dụng vào cải tạo đất nông nghiệp [55-58]. Chưa có công bố nào về hydrochar dùng để xử lý chất gây ô nhiễm nước.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Rhodamine B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$ (HPLC)), Methylene Blue ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, Sigma-Aldrich, $\geq 98.5\%$), distilled water (DW), hydrochloric acid (HCl, Isochem, 36-37%), sodium hydroxide (NaOH, Isochem, 98.5%), phosphoric acid (H_3PO_4 , Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), potassium hydroxide (KOH, Sigma-Aldrich, [ACS reagent, \$\geq 85\%\$, pellets](#)), and ethanol (C_2H_6O , Sigma-Aldrich, 96% (v/v)). Cây sả được trồng tại Thái Nguyên, bã chưng cất tinh dầu sả thu hồi tại Viện Khoa học Sự sống, Đại học Thái Nguyên.

2.1.2. Dụng cụ

Các dụng cụ sử dụng trong quá trình thực hiện nghiên cứu được liệt kê ở bảng 1.

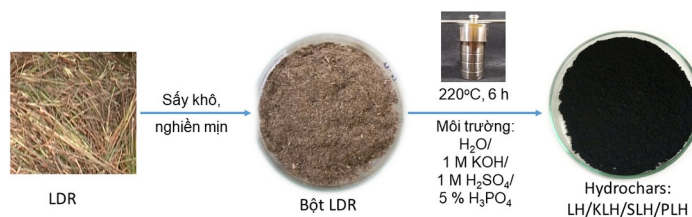
Bảng 1. Danh mục các thiết bị sử dụng

TT	Dụng cụ - Thiết bị	TT	Dụng cụ - Thiết bị
1	Cốc thủy tinh các loại	10	Bình cầu
2	Cuvet thạch anh	11	Giấy lọc
3	Nhiệt kế	12	Pipet các loại
4	Ống đong	13	Bình tam giác
5	Ống nhỏ giọt	14	Máy khuấy từ
6	Ống ly tâm	15	Cân phân tích
7	Bình tam giác	16	Tủ sấy
8	Buret+ giá sắt	17	Máy ly tâm
9	Phễu	18	Tủ hút chân không

2.2. Các nội dung thực nghiệm

2.2.1 Chế tạo vật liệu

LDR được sấy khô đến khối lượng không đổi ở 105°C , nghiền mịn và bảo quản trong bình hút ẩm. 8 g LDR được phân tán hoàn toàn trong 50 mL dung môi (DW, KOH 1 M, H_2SO_4 1 M, H_3PO_4 5 %) trong bình Teflon 100 mL. Sau đó, bình Teflon được đặt trong nồi hấp bằng thép không gỉ, được làm nóng đến 220°C trong 6 giờ (tốc độ gia nhiệt 200°C/h) và để nguội tự nhiên. Vật liệu thu được được rửa bằng DW cho đến khi nước rửa không màu và trung tính. Sau đó, vật liệu thu được được sấy khô trong lò đến khối lượng không đổi ở 105°C , để nguội tự nhiên, bảo quản trong túi nhựa có khóa kéo trong bình hút ẩm và được ký hiệu lần lượt là LH, KLH, SLH và PLH.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp hydrochar từ LDR

2.2.2. Các Phương pháp nghiên cứu vật liệu

- Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của mẫu được nghiên cứu bằng phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị Z Brucker D2 PHASER với bức xạ Cu-K α tại bước sóng $\lambda=0,15406$ nm tại phòng thí nghiệm Khoa Hóa trường Đại học Khoa học, ĐH Thái Nguyên.

- Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR thực hiện trên thiết bị máy đo hồng ngoại FTIR, hãng: JAS.CO bằng kỹ thuật viên nén KBr trong dải số sóng 4000 – 400 cm^{-1} tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa Học- Đại học Thái Nguyên.

- Hình ảnh SEM thu được từ kính hiển vi điện tử quét trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học vật liệu– Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ở điện áp tăng tốc 200 kV. Thành phần nguyên tố trong mẫu xác định theo phương pháp tán xạ năng lượng EDX bằng thiết bị kết nối SEM-EDS (Hitachi S-4800).

- Phương pháp phổ tán xạ Raman được thực hiện trên thiết bị LabRAM HR Evolution, Horiba (Tại trường Đại học Khoa học, ĐHTN) với nguồn kích thích là ánh sáng bước sóng 532 nm (argon laser).

- Diện tích bề mặt và cấu trúc xốp được nghiên cứu theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) trên thiết bị TriStar 3000 V6.07 tại Khoa Hóa học, trường ĐH Sư phạm Hà Nội.

- Điểm đẳng điện bề mặt vật liệu được xác định bằng phương pháp pH-drift: chuẩn bị 9 dung dịch KCl 0,1 M có pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10. Thêm 25 mg PLH vào mỗi 25 ml dung dịch đó, lắc đều trong 24 giờ rồi đo lại pH cuối cùng của dung dịch để xác định ΔpH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$), thí nghiệm được lặp lại 3 lần để lấy giá trị trung bình. Xây dựng đồ thị biểu diễn ΔpH thông qua độ pH ban đầu, độ pH tại đó $\Delta\text{pH} = 0$ là điểm tích điện bằng 0 (pH_{PZC}).

2.2.3. Phương pháp định lượng MB và RhB trong dung dịch

Nồng độ MB và RhB trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-Vis theo phương pháp đường chuẩn, xây dựng trong vùng nồng độ từ 0,1 tới 20 ppm tại các bước sóng tương ứng 663 nm và 553,5 nm.

2.2.4. Thực nghiệm quá trình hấp phụ MB và RhB trong dung dịch

Thực nghiệm hấp phụ được thực hiện trong các ống Falcon 15 mL trên máy lắc. Quy trình hấp phụ như sau: chuẩn bị 10 ml dung dịch nghiên cứu chứa MB hoặc RhB ở nồng độ, pH xác định cho vào ống falcon 15 mL, thêm vào đó một lượng chính xác vật liệu (m g) rồi đặt trên máy lắc tốc độ 150 vòng/phút trong những khoảng thời gian xác định. Sau khi lắc, dung dịch được ly tâm, lọc hút lấy phần dịch trong đo xác định lại nồng độ MB hoặc/và RhB còn lại sau hấp phụ. Phần bã vật liệu được thu hồi cho tái sử dụng và nghiên cứu các đặc trưng vật liệu sau hấp phụ.

Các yếu tố quá trình hấp phụ đơn chất màu được nghiên cứu theo thứ tự gồm pH dung dịch (2-10), nồng độ vật liệu (0,5 – 5 g/L), nồng độ đầu chất màu (10 – 300 mg/L), nhiệt độ (nhiệt độ phòng và 40°C) và thời gian (5 – 240 phút). Với hấp phụ hỗn hợp được tiến hành ở điều kiện pH tối ưu tại một nồng độ vật liệu với nồng độ MB và RhB theo tỷ lệ khác nhau, nghiên cứu theo thời gian và nhiệt độ.

Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện ba lần để tính kết quả trung bình. '

2.2.5. Xử lý số liệu thực nghiệm

Dung lượng hấp phụ (q_e , mg/g) và hiệu suất hấp phụ (AE_t , %) được xác định theo các công thức sau:

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

$$AE_t = \frac{C_i - C_t}{C_i} 100 \quad (2)$$

Với C_i , C_t và C_e là nồng độ đầu, nồng độ tại thời điểm t và nồng độ tại thời điểm cân bằng hấp phụ của ion chất bị hấp phụ trong dung dịch nghiên cứu (mg/L); V là thể tích dung dịch nghiên cứu (L) và m là khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

Nghiên cứu lý thuyết quá trình hấp phụ

Động học hấp phụ của các chất màu trên vật liệu hydrochar đã được khảo sát theo các mô hình động học bậc 1(PFO), động học bậc 2 (PSO) và động học Elovich theo các phương trình (3), (4) and (5):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

$$q_t = \frac{1}{k_e} \ln(a.k_e + t) \quad (5)$$

Với k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) và k_e (g.mg^{-1}) là các hằng số tốc độ phản ứng của động học bậc 1, động học bậc 2 và động học Elovich; Số hạng $1/k_e$ biểu thị số lượng vị trí có sẵn để hấp phụ và a là tốc độ hấp phụ ban đầu ($\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) trong mô hình động học Elovich.

Hằng số cân bằng K_C (Hệ số phân bố) ở các nhiệt độ khác nhau, enthalpy (ΔH), năng lượng tự do Gibbs (ΔG) và entropy (ΔS) của quá trình hấp phụ được xác định theo các phương trình (6), (7), (8) sau: [72]:

$$K_c = C_s/C_e \quad (6)$$

$$\ln \frac{K_{C,T_2}}{K_{C,T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_C = \Delta H - T \Delta S \quad (8)$$

Với R (8.314 J/mol K) là hằng số khí, T (Kelvin) là nhiệt độ tuyệt đối, C_s (mg/L) là nồng độ chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ tại thời điểm cân bằng, C_e (mg/L) là nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm cân bằng. Các dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đã được ứng dụng theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Sips tại 25°C , pH 5, theo các phương trình tuyến tính (9), (10), (11) sau:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (9)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{K_S C_e^{n_S}}{1 + b_S C_e^{n_S}} \quad (11)$$

Với q_e và q_m là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại cực đại (mg/g); K_L (L/g), K_F ($\text{mg}^{1-n_F} \cdot \text{L}^{n_F} \cdot \text{g}^{-1}$) and K_S ($\text{mg}^{1-n_S} \cdot \text{L}^{n_S} \cdot \text{g}^{-1}$) K_L là hằng số Langmuir liên quan tới ái lực của các vị trí liên kết và năng lượng hấp phụ (L.mg^{-1}), hằng số Freundlich và Sips, n_F là hệ số hấp phụ Freundlich, nếu $n = 1 \div 10$, sự hấp phụ đó là thuận lợi, n_S là hệ số Sips exponent liên quan đến tính không đồng nhất tính của hệ thống hấp phụ-hấp phụ, b_S là thông số không thứ nguyên đặc trưng về mật chất lượng tính không đồng nhất của hệ thống chất hấp phụ-chất hấp phụ.

2.2.6. Tái sinh và tái sử dụng vật liệu

Sau khi hấp phụ MB, PLH được thu lại, ngâm trong HCl 0,1 M 4-5 giờ và rửa nhiều lần bằng HCl 0,1 M cho đến khi dung dịch HCl không đổi màu. Sau đó, vật liệu được rửa đến trung tính, sấy khô và được sử dụng để đánh giá khả

năng tái sử dụng [59].

Sau khi hấp phụ RhB, PLH được rửa sơ bộ bằng nước cất, tiếp theo ngâm trong NaOH 1 M 4-5 giờ và rửa nhiều lần bằng NaOH 1 M cho đến khi dung dịch NaOH không đổi màu, sau đó sấy khô, đem nung ở 400°C trong 1 giờ trong môi trường nitơ, để nguội tự nhiên và được sử dụng để đánh giá khả năng tái sử dụng [60].

Sau khi hấp phụ hỗn hợp MB và RhB, PLH được thu lại, ngâm và rửa nhiều lần bằng etanol 99% cho đến khi etanol không còn đổi màu. Sau đó nó được sấy khô và sử dụng để đánh giá khả năng tái sử dụng [61].

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng của vật liệu hydrochar

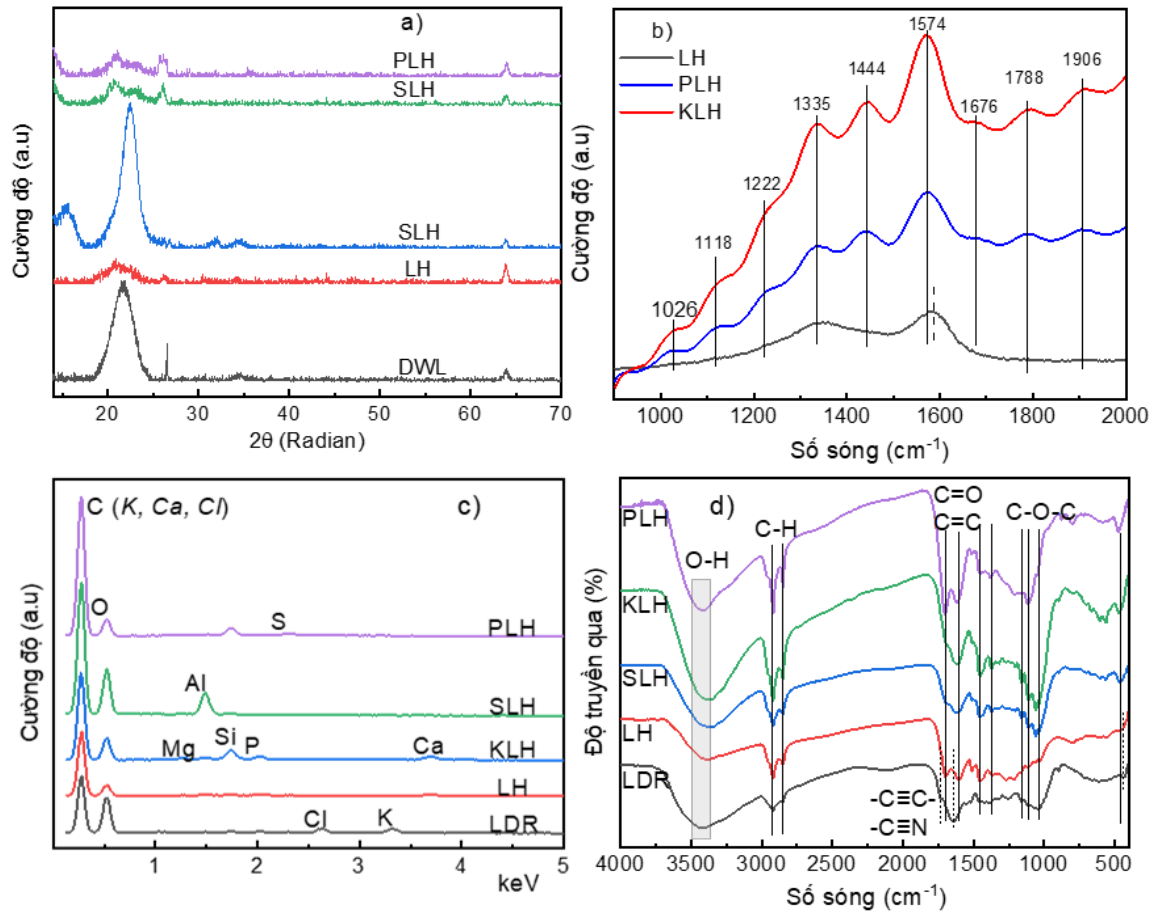
Một số đặc trưng tiêu biểu của các hydrochar được thể hiện trên Hình 2. Hình 2 a cho thấy, bột LDR có một đỉnh nhiễu xạ rộng cường độ mạnh ở vùng 21,9 radian và một đỉnh nhỏ quanh 34,4 radian, đặc trưng cho cấu trúc cellulose [62], một đỉnh hẹp và sắc nét ở 26,5 radian được cho là ứng với mặt phẳng mạng (002) của graphite [63]. Sau khi thủy nhiệt tại 220°C, phổ XRD của LH có sự thay đổi so với LDR: cường độ đỉnh vùng 21,9° giảm mạnh, và dịch về phía góc 2θ nhỏ hơn, chứng tỏ sự chuyển hóa cellulose sang dạng carbon vô định hình (C VĐH). Tuy nhiên, khi thủy nhiệt trong môi trường H₂SO₃ 1 M (SLH) đỉnh này không thay đổi đáng kể mà xuất hiện thêm một đỉnh mới tại 15,5°, ứng với mặt phẳng mạng tinh thể (101) của cellulose [64]. Khi thủy nhiệt trong môi trường kiềm mạnh (KOH 1 M) và acid yếu (H₃PO₄ 5 %) (mẫu KLH và PLH) đỉnh đặc trưng của cellulose giảm mạnh và có sự tách thành hai đỉnh nhỏ ứng với cả cellulose và C VĐH. Ngoài ra, đỉnh đặc trưng của graphite cũng giảm mạnh. Như vậy, môi trường KOH 1 M và H₃PO₄ 5 % đã hỗ trợ hiệu quả quá trình chuyển hóa LH thành than.

Phổ Raman của các hydrochar thể hiện ở hình 2b, LH chỉ gồm dải D (1335 cm⁻¹), đặc trưng cho cấu trúc mạng lưới graphits bị khuyết tật và không trật tự (cấu trúc C VĐH) và dải G (1475 cm⁻¹), đặc trưng cho cấu trúc graphits [65]. Phổ Raman của KLH và PLH có xuất hiện một số đỉnh khác tại 1118 và 1220 cm⁻¹, đặc trưng của C VĐH hay lẫn tạp chất, tại 1444 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động uốn của nhóm CH₂ của C VĐH, tại 1676 cm⁻¹ ứng với vật liệu graphite [66], tại 1788 và 1906 cm⁻¹ ứng với nhóm C=O trong GO [67]. Kết quả này chứng tỏ, quá trình thủy nhiệt đã chuyển hóa một phần cellulose thành C VĐH và GO, hiệu quả chuyển hóa tăng dần theo điều kiện môi trường: H₂O < H₂SO₄ 1 M < KOH 1 M < H₃PO₄ 5%.

Sự chuyển hóa này cũng được phản ánh bởi hàm lượng carbon trong mẫu xác định từ phổ EDS (hình 2c) và bảng 2. Hàm lượng C trong SLH thấp nhất và cao nhất trong PLH [bbstltk].

Bảng 2. Thành phần C và H trong LDR và các hydrochar xác định theo p_{hổ} EDS

Nguyên tử/Mẫu	LDR	LH	KLH	SLH	PLH
C (% nguyên tử)	62.12	72.35	75.39	64.67	77.66
O (%)	36.79	27.05	23.64	34.08	21.71

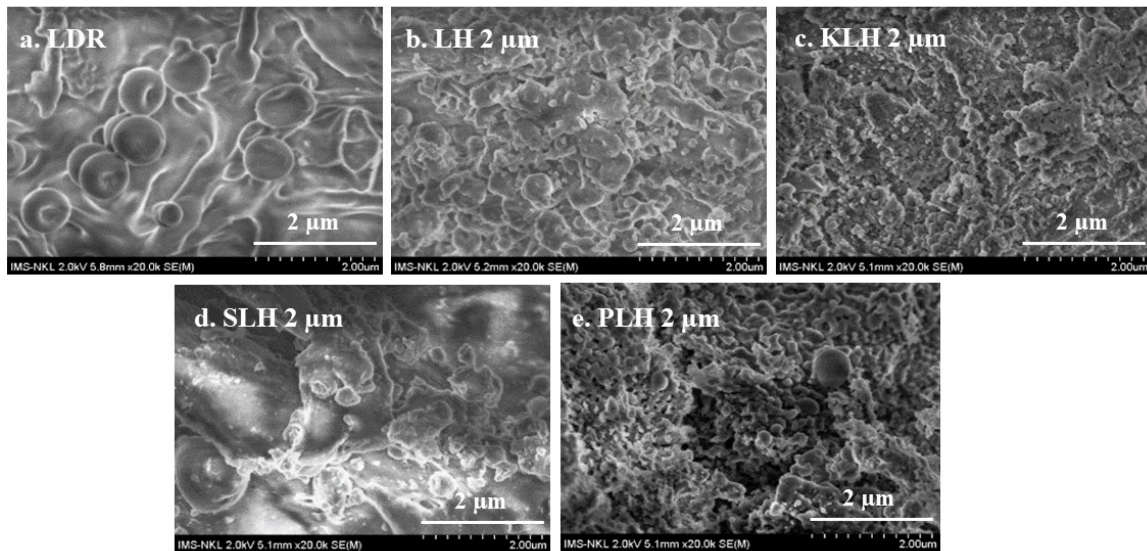


Hình 2. Phổ XRD (a), Raman (b), EDS (c) và FTIR (c) của LDR và các hydrochar

Các liên kết đặc trưng trong mẫu được xác định từ phổ FTIR (Hình 2d). Các mẫu đều có một số điểm chung: (1) đỉnh phổ rộng vùng 3410 cm^{-1} ứng với dao động kéo giãn của liên kết O-H; (2) hai đỉnh phổ tại 2918 và 2850 cm^{-1} ứng với dao động kéo giãn của liên kết C-H đối xứng và bất đối xứng. Sau thủy nhiệt, cả mẫu có nhiều điểm thay đổi rõ nét: Dao động kéo giãn của liên kết $\text{-C}\equiv\text{C-}$ hoặc $\text{-C}\equiv\text{N}$ vùng 2220 cm^{-1} trong LDR đã không còn quan sát được trong các mẫu hydrochar. Đỉnh phổ tại 1740 cm^{-1} và 1649 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O và C=C trong LDR đã dịch chuyển về số sóng nhỏ hơn (1700 và 1640 cm^{-1}), tỷ lệ cường độ giữa hai đỉnh cũng thay đổi giữa các mẫu, đỉnh C=O giảm trong SLH và KLH nhưng được tăng cường trong LH và PLH. Vùng 1500 tới 1200 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết C-C, C=C và vòng thơm giảm dần theo thứ tự các mẫu LH, KLH và PLH. Vùng phổ 1200 tới 1000 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O-C khá ổn định về cường độ và chỉ dịch chuyển nhẹ về vị trí, chứng tỏ liên kết này ít bị ảnh hưởng bởi thủy nhiệt.

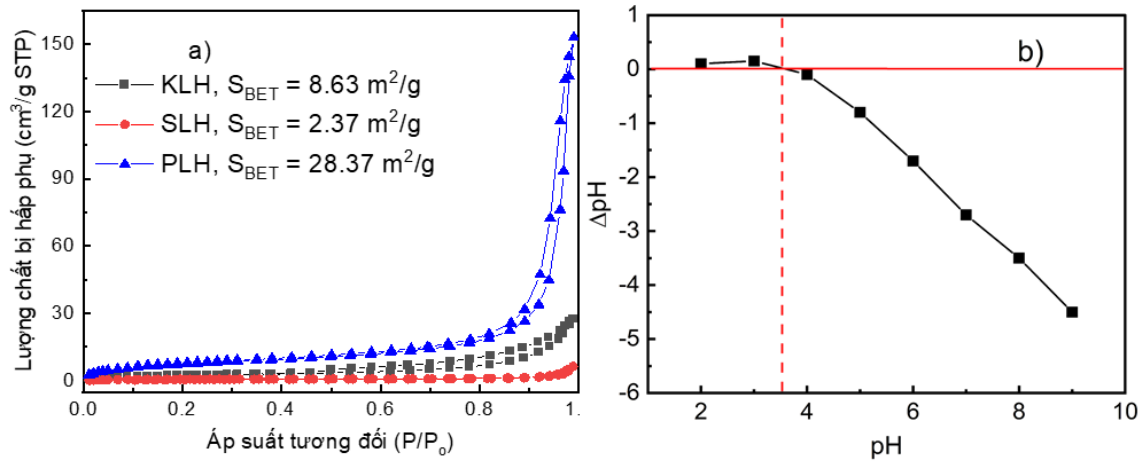
Hình thái học các mẫu được nghiên cứu qua ảnh SEM hình 3. Bề mặt của LDR (Hình 3a) không bằng phẳng, có các rãnh và các vảy tròn đường kính khoảng $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Sau thủy nhiệt, bề mặt SLH cho thấy sự phá hủy ít nhất, chủ yếu các vảy bị vỡ nhỏ ra. Khi thủy nhiệt chỉ trong nước, các khối LDR dường như đã bị phá hủy ở các lớp ngoài, tạo thành các lớp mảnh lớn nhỏ không đồng nhất, lớp bề mặt khá xốp.

Môi trường KOH 1 M đã phá hủy bề mặt mạnh và đồng đều hơn, bề mặt bị chia tó rất nhỏ. Môi trường H_3PO_4 5% dường như đã xâm nhập sâu vào trong khối LDR, phá hủy mẫu từ bên trong tới các hạt tương đối nhỏ và đồng nhất, kích thước khoảng 0,2x0,4 mm, cấu trúc khối xốp. Mức độ phá hủy này phù hợp với sự thay đổi hàm lượng nguyên tử carbon trong mẫu như được quan sát trong phân tích phổ EDS



Hình 3. Ảnh SEM các mẫu LDR (a), LH (b), KLH (c), SLH (d) và PLH (e)

Sự thay đổi hình thái vật liệu cho phép dự đoán sự thay đổi về diện tích bề mặt riêng S_{BET} và độ xốp, nghiên cứu bằng cách sử dụng phương pháp hấp phụ/giải hấp phụ đẳng nhiệt khí nitơ (BET) và được trình bày trong Hình 4 a. S_{BET} của SLH thấp nhất, 2,37 m²/g, tăng tới 8,63 m²/g ở mẫu KLH và tăng tới 28,73 m²/g ở mẫu PLH - gấp 12 lần mẫu SLH và 3,5 lần KLH. Đóng góp của bề mặt lỗ xốp vào tổng S_{BET} được xác định bằng tính toán theo phương pháp BJH tương ứng của SLH-KLH-PLH là 1,06 - 8,67 - 25,82 m²/g, cho thấy mức độ xốp của SLH rất thấp trong khi KLH và PLH là chủ yếu. Như vậy, dự đoán từ ảnh SEM là hoàn toàn phù hợp. Kích thước lỗ xốp của PLH tính toán theo phương pháp BJH khá nhỏ và đồng đều, 30,2 tới 36,6 nm, phản ánh cấu trúc trung mô mesoporous. Bảng 3 chỉ ra rằng S_{BET} của PLH là khá cao so với các hydrochar đã được nghiên cứu. Về đặc điểm điện bề mặt PLH, điểm đẳng điện xác định từ thực nghiệm là 3,5 (Hình 4b), cho thấy trong dung dịch pH dưới 3,5, bề mặt PLH tích điện dương và ngược lại.



Hình 4. (a) Đường hấp phụ và khử hấp phụ đẳng nhiệt các mẫu hydrochar và (b) đồ thị xác định pH_{pzc} của mẫu PLH

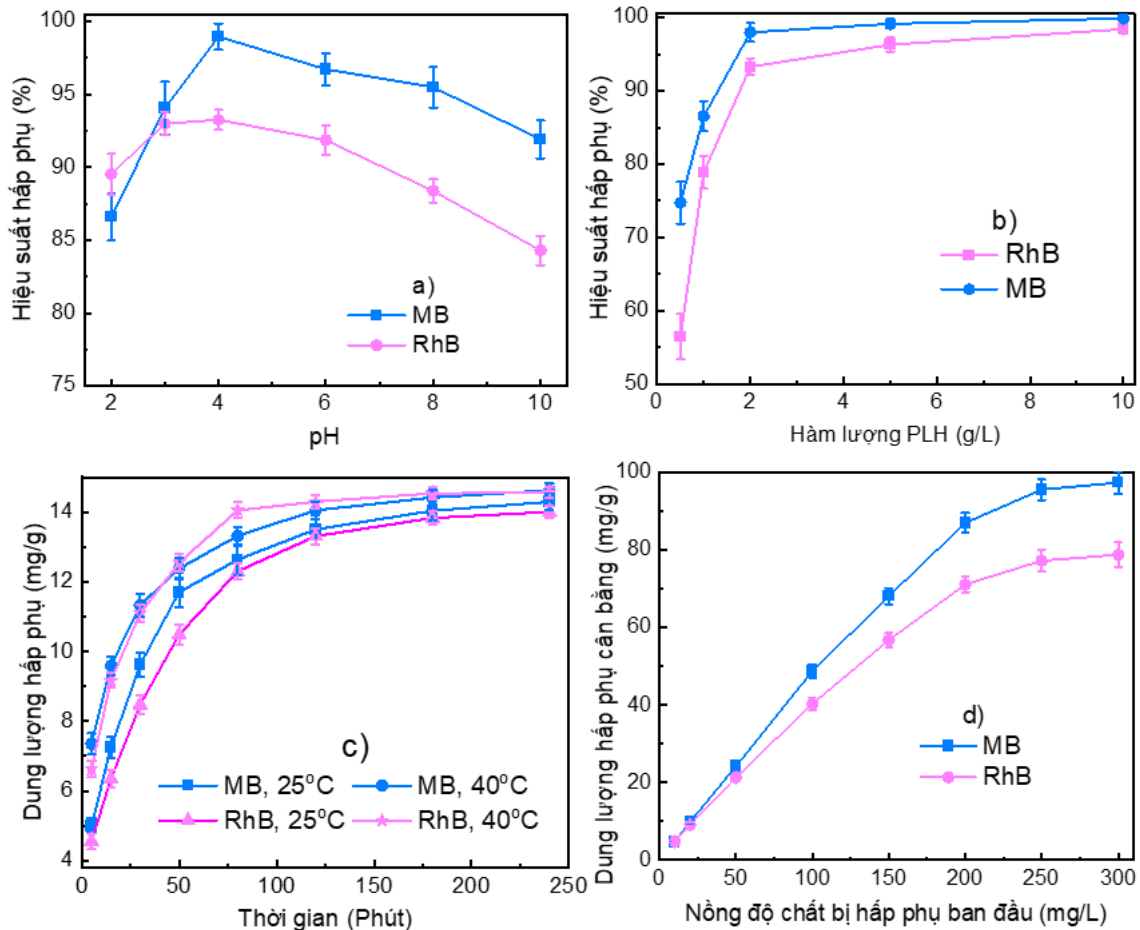
Bảng 3: Dữ liệu một số hydrochar ứng dụng hấp phụ MB và RhB

Stt	Hydrochar	S_{BET} (m^2/g)	Thuốc nhuộm	pH	Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	Q_m (mg/g)	Tài liệu tham khảo
1	Mason pine Cedarwood Tre Vỏ dừa Vỏ hồ đào Rơm lúa mì Rơm ngô Rơm lúa gạo	3.13 3.88 2.61 9.62 5.04 8.32 5.81 6.17	MB	7	Langmuir	156.73 94.30 63.42 94.53 106.61 73.81 80.66 6208	[30]
2	Vỏ cafe	31.30	MB		Langmuir	34.85	[31]
3	<i>Shorea spp.</i>	28.69	MB	-	Sips	37.80	[32]
4	Vỏ hạt	7.93	MB			17.92	[33]
5	Vỏ lựu	22.60- 25.80	MB		Langmuir Freundlich	37.30- 41.19	[34]
6	Bùn thải	11.91	MB		Langmuir	400.00	[35]
7	N pha tạp rom ngô	10.59- 33.83	MB CR	11 3	-	57.52 62.19	[68]
8	<i>Sargassum muticum</i>	13.18- 60.86	RhB		-	17.29- 20.77	[40]
9	wheat straw	9.40		6		~ 40.00	[41]
10	Rơm lúa mì biến tính Fe	52.74		6		80.00	
11	Furfural residue	-			-	39.46	[42]
12	Kapok pod	-		7	-	33.34	[69]
13	LDR	28.37	MB RhB	4	Sips	97 78	Nghiên cứu này

3.2. Nghiên cứu hấp phụ đơn chất màu

3.2.1 Một số yếu tố ảnh hưởng tới sự hấp phụ MB, RhB và cơ chế hấp phụ

pH là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới dạng tồn tại của MB và RhB trong dung dịch cũng như trạng thái bề mặt PLH. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của pH tới hấp phụ được tiến hành ở các pH 2, 3, 4, 6, 8 và 10 với lượng PLH 2,0 g/L và nồng độ mỗi chất màu là 20 mg/L tại 25°C và 4 h. Kết quả thực nghiệm và pH dung dịch sau hấp phụ được trình bày ở hình 5a.



Hình 5. Một số yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ MB và RhB trên PLH: pH dung dịch (a) lượng PLH (b), thời gian và nhiệt độ (c), nồng độ đầu MB/RhB (d)

Khi pH tăng từ 2 tới 4, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh (MB) hoặc tăng từ từ (RhB), nhưng khi pH tiếp tục tăng thì hiệu suất hấp phụ lại giảm dần. Theo giá trị $pH_{pzc} = 3,5$ thì khi pH dưới 3,5, bề mặt PLH tích điện dương, mà pK_a của MB và RhB là 3,8 và 3,7, hay $pH < pK_a$ thì MB và RhB không tích điện, do đó kém bị hấp dẫn bởi bề mặt PLH tích điện. Ở $pH > 3,5$, bề mặt PLH tích điện âm, còn $pH > 3,8$ thì MB và RhB tích điện dương, lực hút tích điện giữa chúng thuận lợi cho hấp phụ. Tuy nhiên, khi pH tiếp tục tăng thì sự hình thành dạng dime hóa của RhB cũng tăng [70], làm giảm khả năng hấp phụ. Do đó pH 4 được chọn là pH tối ưu trong các nghiên cứu tiếp theo.

Khi nồng độ PLH tăng (hình 5b) từ 0,5 tới 2 g/L, dung lượng hấp phụ tăng nhanh, sau đó tăng không đáng kể, chứng tỏ ở nồng độ 20 mg/L MB và RhB đã hấp

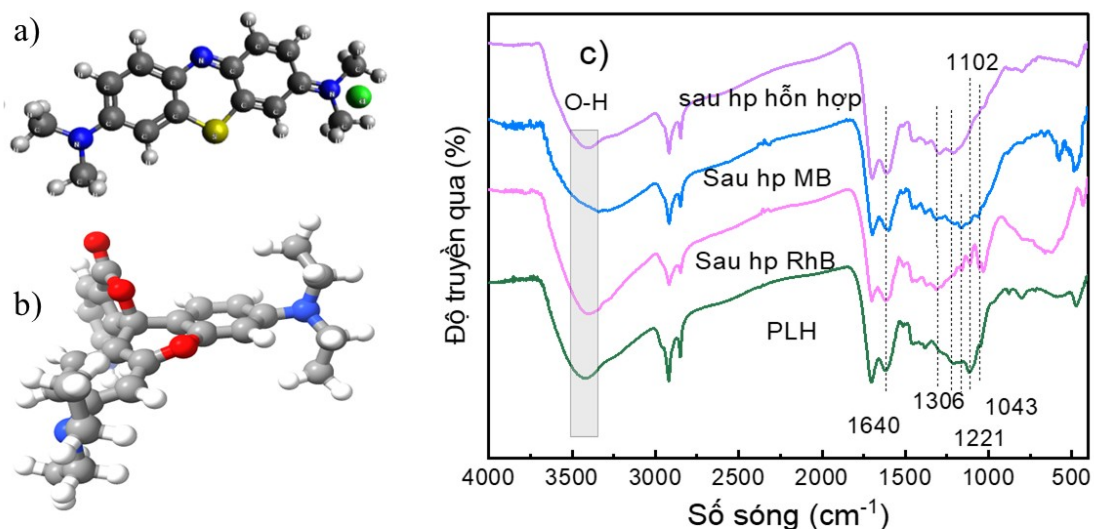
phụ bão hòa trên bề mặt PLH, sự tăng thêm lượng chất hấp phụ không làm tăng hiệu quả hấp phụ. Giá trị nồng độ này tiếp tục được sử dụng trong các nghiên cứu sau.

30 mg/L MB và RhB hấp phụ bởi 2 g/L PLH đã được nghiên cứu theo thời gian và nhiệt độ (Hình 5c). Kết quả cho thấy, khi thời gian tăng tới 120 phút thì sự hấp phụ gần như đạt cân bằng, đặc biệt khi nhiệt độ tăng, dung lượng hấp phụ tăng nhẹ. Các dữ liệu này được dùng nghiên cứu động học và nhiệt động học quá trình hấp phụ (Hình 8 và bảng 4).

Dung lượng hấp phụ MB luôn lớn hơn RhB ở nhiệt độ phòng nhưng lại ngược lại ở nhiệt độ cao hơn. Mặc dù cả MB và RhB đều có các nhóm chức và vòng thơm, nhưng cấu trúc MB phẳng hơn so với RhB, điều đó có thể ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của MB, nhiều kết quả nghiên cứu cũng đã đưa ra kết luận tương tự [59-68]. Tuy nhiên, nhiệt độ có thể ảnh hưởng tới dịch chuyển của các nhóm nguyên tử, dẫn tới sự thay đổi cấu trúc không gian RhB, do đó tăng khả năng hấp phụ của RhB. Sự tăng hấp phụ khi nhiệt độ tăng còn thường là do tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mang yếu tố tương tác hóa học.

Ảnh hưởng của nồng độ đầu MB và RhB đã được tiến hành với nồng độ đầu 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250 và 300 mg/L với PLH 2 g/L tại 25°C trong 4 h. Kết quả thể hiện ở hình 5d (và được dùng nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ hình 7 bảng 3). Tại mọi nồng độ đầu, dung lượng hấp phụ MB đều lớn hơn RhB, dung lượng hấp phụ cực đại thực nghiệm tương ứng là 97 và 78 mg/g. Giá trị này cao hơn so với nhiều nghiên cứu khác: q_m của lá bơ hạt mỡ là 49,27 và 36,06 mg/g [43]; của than sinh học hoạt hóa từ sợi cellulose là 84 và 47 mg/g [44]; của vỏ nhãn hoạt hóa HNO_3 là 59,97 mg/g and 32,40 mg/g [45]; bởi biochar hạt *Pongamia glabra* là 1,31 and 0,57 mg/g [46]; bởi biochar và biochar biến tính EDTA chế từ vỏ hạt cọ là 7,4 and 7,11 mg/g [47]; bởi vi nhựa (polylactic acid and Polyamide 66) trước và sau chiếu xạ UV là 7,13 mg/g and 14,95 mg/g [49].

Cơ chế hấp phụ đã được phân tích từ phổ FTIR của PLH trước và sau hấp phụ (Hình 5b). Dao động kéo giãn của liên kết O-H trong PLH đã dịch chuyển nhẹ từ 3416 cm^{-1} tới 3407 cm^{-1} sau hấp phụ RhB hay hỗn hợp MB và RhB nhưng dịch chuyển mạnh về 3340 cm^{-1} sau hấp phụ MB. Độ rộng vạch phổ thay đổi nhỏ sau hấp phụ hỗn hợp nhưng lại mở rộng mạnh sau hấp phụ MB. Điều này có nghĩa là liên kết hydro đã được hình thành mạnh mẽ sau hấp phụ MB bởi nhóm OH của PLH [71].

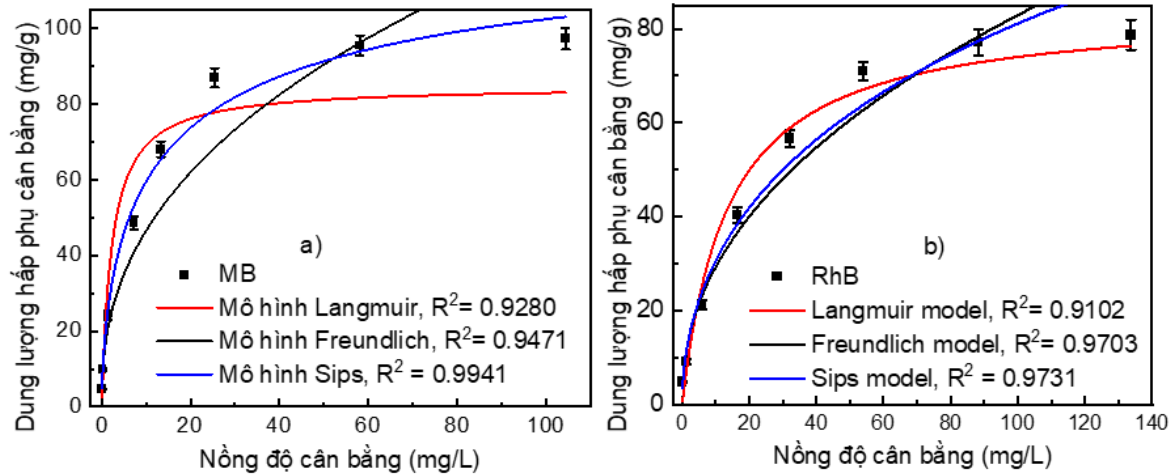


Hình 6. Cấu trúc không gian 3D của MB (a), RhB (b), and phổ FTIR của PLH trước và sau hấp phụ

Tuy nhiên, liên kết này không thể hiện rõ trong hấp phụ hỗn hợp, chứng tỏ MB bị cạnh tranh mạnh bởi RhB. Liên kết C=C trong PLH (1640 cm^{-1}) dịch chuyển về 1620 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} và 1613 cm^{-1} sau hấp phụ RhB, MB và hỗn hợp, cường độ các đỉnh này đều tăng sau hấp phụ được cho là bởi liên kết C=N của MB và RhB tới PLH, trong đó MB thể hiện mạnh hơn. Sự thay đổi vị trí và cường độ vạch phổ vùng $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ cũng khá rõ rệt: đỉnh 1306 cm^{-1} tăng cường sau hấp phụ còn đỉnh 1221 cm^{-1} giảm sau hấp phụ RhB nhưng dịch chuyển ít sau hấp phụ MB và hỗn hợp, đỉnh 1162 cm^{-1} tăng mạnh sau hấp phụ MB và RhB đơn lẻ nhưng lại biến mất sau hấp phụ hỗn hợp. Vai phổ tại 1043 cm^{-1} tăng mạnh sau hấp phụ RhB nhưng tăng nhẹ sau hấp phụ MB và không quan sát được sau hấp phụ hỗn hợp. Điều này chứng tỏ hình thành tương tác giữa vòng thơm của MB, RhB với PLH, sự có mặt đáng kể của tương tác $\pi\text{--}\pi$ trong quá trình hấp phụ [71,72]. Trong đó ảnh hưởng bởi RhB mạnh hơn MB chứng tỏ hấp phụ RhB chủ yếu bởi tương tác này. Đáng chú ý, các thay đổi trên phổ sau hấp phụ hỗn hợp đều trung gian giữa phổ sau hấp phụ MB và RhB, điều này chứng tỏ rằng ưu tiên hấp phụ của hai loại thuốc nhuộm là khác nhau. Tương tác chủ yếu giữa RhB và PLH liên quan đến tương tác $\pi\text{--}\pi$ từ vòng thơm, trong khi đối với MB, tương tác chính là tương tác $\pi\text{--}\pi$ từ C=N và C=C trong MB đến PLH, cũng như liên kết hydro giữa nitơ trong MB và nhóm O-H trong PLH.

3.2.2. Nghiên cứu nhiệt động lực học quá trình hấp phụ

Dữ kiện thực nghiệm hấp phụ tại các nồng độ đầu MB và RhB khác nhau được nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ theo các mô hình Langmuir, Freundlich và Sips, thể hiện ở hình 7 và bảng 4.



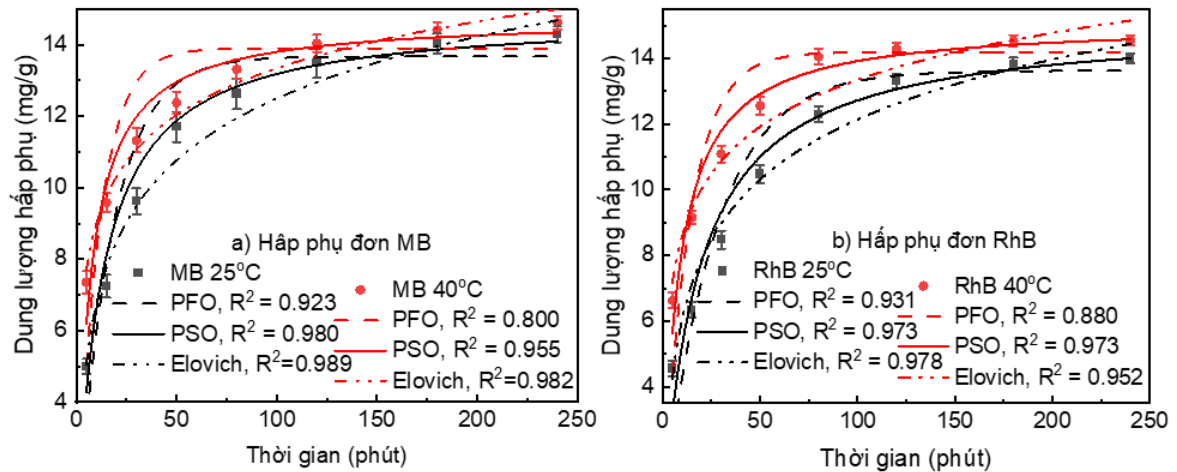
Hình 7. Mô hình hóa các dữ liệu thực nghiệm hấp phụ MB và RhB trên PLH theo các mô hình hấp phụ đẳng khác nhau: MB (a) và RhB (b)

Bảng 4. Thông số đẳng nhiệt hấp phụ đơn MB và RhB trên PLH

Mô hình/ chất bị hấp phụ	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Langmuir		Freundlich		Sips		
		K_L	q_m	K_F	n_F	b_s	K_s	n_s
MB R^2	~97	0,436	84,81	17,99	0,413	0,195	25,816	0,622
		0,928		0,947		0,994		
RhB R^2	~78	0,072	84,23	10,280	0,453	0,035	10,417	0,515
		0,910		0,970		0,973		

Hình 7 và Bảng 4 cho thấy, hệ số tương quan R^2 của mô hình Langmuir là thấp nhất, trong khi hệ số tương quan R^2 của mô hình Sips là cao nhất. Mô hình đẳng nhiệt Sips được phát triển dưới dạng kết hợp giữa mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, liên quan đến sự phân bố hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất của chất hấp phụ [73]. Những kết quả này chứng minh rằng lớp hấp phụ đầu tiên thực chất là hấp phụ hóa học, tiếp theo là các lớp hấp phụ vật lý. Cơ chế hấp phụ bao gồm hấp phụ hóa học và hấp phụ vật lý. Hơn nữa, bề mặt của PLH không đồng nhất.

Động học của quá trình hấp phụ đơn thực nghiệm được nghiên cứu bằng mô hình động học PFO, PSO và Elovich, kết quả được thể hiện trên Hình 8 và Bảng 5.



Hình 8. Đường cong động học hấp phụ của dữ liệu thực nghiệm hấp phụ đơn chất màu MB (a) và RhB (b) trên bề mặt PLH (2.0 g/L) tại 25°C pH 4 theo các mô hình lý thuyết khác nhau

Bảng 5. Các thông số động học và nhiệt động học hấp phụ MB và RhB trên PLH

Mô hình	Thông số	Hấp phụ đơn chất màu				Hấp phụ hỗn hợp chất màu			
		MB ($C_0=30$ mg/L)		RhB ($C_0=30$ mg/L)		MB ($C_0=10$ mg/L)		RhB ($C_0=10$ mg/L)	
		298 K	313 K	298 K	313 K	298 K	313 K	298 K	313 K
	$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	14,29	14,62	14,00	14,56	4,61	4,74	4,43	4,65
PFO	q_e (mg.g ⁻¹)	13,67	13,90	13,62	14,19	4,58	4,70	4,41	4,60
	Sai số (%) ($q_{e,e}$ & $q_{e,c}$)	-4,35	-4,94	-2,72	-2,52	-0,57	-0,95	-0,41	-0,93
	k_1 (phút ⁻¹)	0,058	0,090	0,038	0,074	0,075	0,071	0,114	0,075
	R_1^2	0,923	0,800	0,931	0,880	0,942	0,895	0,847	0,831
PSO	q_e (mg.g ⁻¹)	14,82	14,76	15,09	15,09	4,80	4,92	4,54	4,80
	Sai số (%) ($q_{e,e}$ & $q_{e,c}$)	3,72	0,94	7,72	3,66	4,17	3,68	2,39	3,21
	k_2 (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)	0,005	0,010	0,004	0,008	0,024	0,024	0,043	0,028
	R_2^2	0,980	0,955	0,973	0,973	0,985	0,972	0,972	0,949
Elovich	k_e (g.mg ⁻¹)	0,401	0,529	0,380	0,485	1,487	1,565	2,257	1,741
	a (mg.g ⁻¹ .phút ⁻¹)	3,74	22,08	2,64	13,36	3,16	5,10	47,96	8,93
	R_E^2	0,989	0,982	0,978	0,952	0,932	0,940	0,972	0,916
Nhiệt động học	K_C	20,21	38,84	11,57	32,31	15,71	30,46	12,39	33,06
	ΔG (KJ/mol)	-7,448	-9,523	-6,067	-9,044	-6,824	-8,890	-6,236	-9,103

	ΔH (KJ/mol)	33,765	53,076	34,227	50,723
--	------------------------	--------	--------	--------	--------

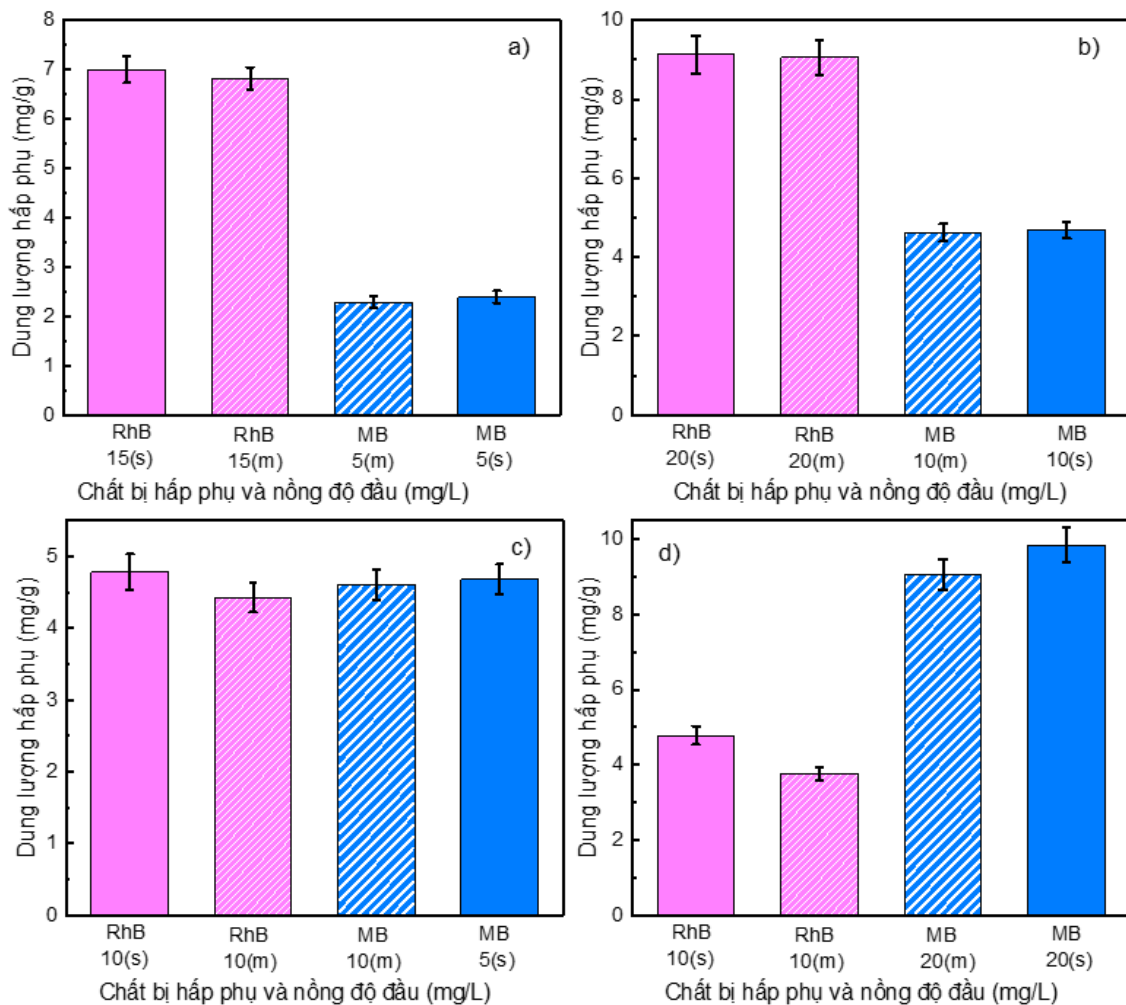
Bảng 5 cho thấy rằng, tất cả các hằng số tốc độ hấp phụ, theo tất cả các mô hình, đều tăng theo nhiệt độ, và các hằng số của MB đều cao hơn của RhB. Khả năng hấp phụ cân bằng được tính toán theo phương trình động học PFO và PSO ($q_{e1,cal}$ và $q_{e2,cal}$) có sai số tương đối nhỏ so với khả năng hấp phụ cân bằng thực nghiệm ($q_{e,exp}$). Tuy nhiên, $q_{e1,cal}$ luôn hiển thị sai số âm, trong khi $q_{e2,cal}$ luôn hiển thị sai số dương. Về giá trị R^2 ứng với các mô hình động học PFO, PSO và Elovich (lần lượt là R_1^2 , R_2^2 and R_E^2) cho cả MB và RhB: R_1^2 luôn nhỏ hơn nhiều so với . Đối với khả năng hấp phụ MB thì R_E^2 là cao nhất. Đối với khả năng hấp phụ RhB, $R_{E,25}^2$ cao hơn không đáng kể so với $R_{2,25}^2$, nhưng $R_{2,40}^2$ cao hơn đáng kể so với $R_{E,40}^2$. Tuy nhiên, giá trị R^2 cao nhất đối với sự hấp phụ MB là 0,988 và đối với RhB là 0,973, cho thấy rằng sự hấp phụ MB hoặc RhB trên PLH là một quá trình phức tạp chứ không phải hoàn toàn tuân theo phản ứng bậc một hoặc bậc hai. Dữ liệu thực nghiệm phù hợp một phần với các mô hình PFO, PSO hoặc Elovich, phù hợp hơn với mô hình động học Elovich cho MB và mô hình động học PSO cho RhB. Tất cả những kết quả này cho thấy bề mặt PLH có tính không đồng nhất [74].

3.3. Nghiên cứu hấp phụ đồng thời MB và RhB

Hỗn hợp RhB:MB ở các tỷ lệ mol 2:1, 4:3, 2:3 và 1:3 (tương ứng với tỷ lệ khối lượng ban đầu khoảng 15/5; 20/10; 10/10 và 10/20 mg/L/thuốc nhuộm) được đánh giá về khả năng hấp phụ hỗn hợp sau 4 giờ ở 25°C và pH 4. Các kết quả này được so sánh với hấp phụ đơn lẻ ở cùng nồng độ và điều kiện ban đầu. Kết quả được trình bày trong hình 9. Tỷ lệ $q_{e,m}/q_{e,s}$ (tỷ lệ giữa khả năng hấp phụ cân bằng của từng chất trong hấp phụ hỗn hợp $q_{e,m}$ so với hấp phụ đơn $q_{e,s}$) được liệt kê trong Bảng 6.

Hình 9 và Bảng 6 cho thấy, dung lượng hấp phụ cân bằng trong hấp phụ hỗn hợp thấp hơn so với hấp phụ đơn ở các tỷ lệ mol ban đầu khác nhau. Đối với MB, tỷ lệ $q_{e,m}/q_{e,s}$ ở nồng độ ban đầu thấp hơn hoặc cao hơn so với RhB (tỷ lệ mol của RhB/MB = 2:1 hoặc 1:3), và mức giảm mạnh hơn khi nồng độ ban đầu xấp xỉ nhau (tỷ lệ mol RhB/MB = 4:3 hoặc 2:3). Điều đó có nghĩa là khi nồng độ ban đầu thấp, MB bị cạnh tranh mạnh hơn, nhưng khi nồng độ ban đầu cao hơn, MB không chỉ bị cạnh tranh bởi các phân tử RhB mà còn có thể cạnh tranh với các phân tử MB khác, vì cả hai đều là các phân tử hữu cơ tương đối cồng kềnh. Đối với RhB, tỷ lệ $q_{e,m}/q_{e,s}$ cao nhất khi tỷ lệ mol của RhB/MB là 4:3, vì nồng độ ban đầu của RhB là cao nhất (20 mg/L). Tỷ lệ $q_{e,m}/q_{e,s}$ cũng giảm cho thấy khả năng hấp phụ cạnh tranh mạnh

hơn. Tỷ lệ $q_{e,m}/q_{e,s}$ của RhB nhỏ hơn của MB, chứng tỏ RhB bị cạnh tranh mạnh hơn MB. Điều này có thể được giải thích dễ dàng bằng cấu trúc không gian lồng kênh hơn của RhB so với MB. Tuy nhiên, mức giảm này là không đáng kể so với nhiều nghiên cứu về khả năng hấp phụ của hỗn hợp MB và RhB trên các vật liệu khác. Ví dụ, q_m của diatomite Việt Nam biến tính kiềm trong hấp phụ riêng lẻ MB và RhB lần lượt là $7,14 \cdot 10^{-4}$ mol/g và $3 \cdot 10^{-4}$ mol/g (tương đương 228,48 mg/g và 143,7 mg/g), q_m giảm mạnh trong hấp phụ hỗn hợp, xuống còn $4,55 \cdot 10^{-4}$ và $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/g (bằng 145,60 và 67,06 mg/g), giảm khoảng 35 % và 53 % [49]; hoặc zeolite tự nhiên thương mại từ các mỏ ở Semnan, Iran, q_m trong hấp phụ đơn ở 298 K lần lượt là $6,4 \cdot 10^{-5}$ và $1,15 \cdot 10^{-5}$ mol/g (tương đương 20,48 và 5,51 mg/g) đối với MB và RhB, giảm 50% và 60% trong hấp phụ đồng thời [50]; hoặc pyrochar của vỏ sắn trong hấp phụ đơn và đồng thời hai trong ba chất MB, xanh malachit và RhB, q_m trong hấp phụ đơn đối với MB và RhB lần lượt là 286,41 mg/g và 265,36 mg/g, giảm mạnh trong hấp phụ hỗn hợp, lần lượt còn 51,07 mg/g (17,8 %) và 4,82 mg/g (1,8%) [53].

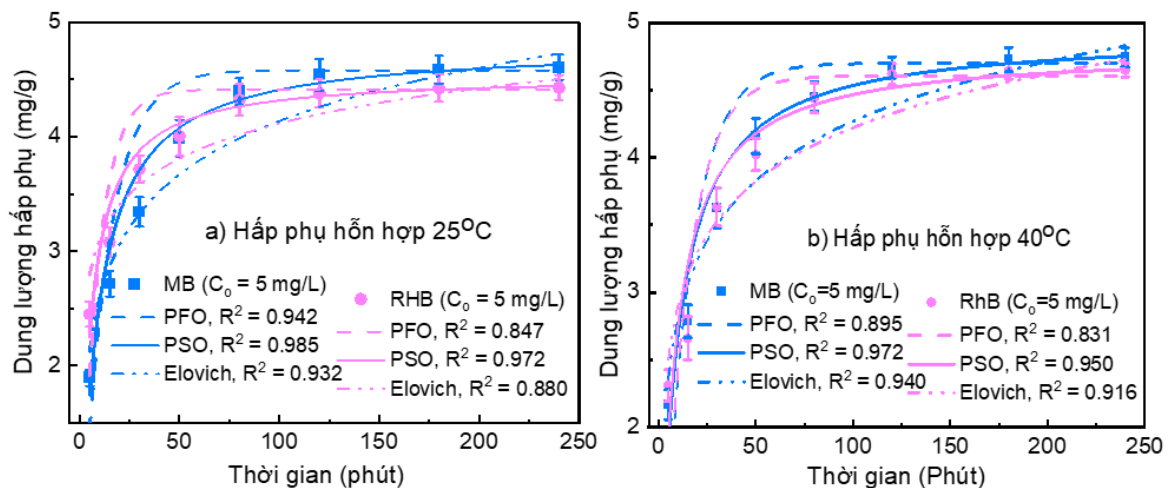


Hình 9. Dung lượng hấp phụ cân giữa hấp phụ đơn (s) và hấp phụ đồng thời (m) của mỗi chất hấp phụ tại các tỷ lệ nồng độ mol ban đầu khác nhau: tỷ lệ mol RhB/MB = 2:1 (a), 4:3 (b), 2:3 (c) và 1: (d)

Bảng 6. Tỷ lệ $q_{e,m}/q_{e,s}$ của hấp phụ MB và RhB trên bề mặt PLH 2 g/L tại các tỉ lệ nồng độ mol ban đầu khác nhau trong hỗn hợp

Chất bị hấp phụ	Tỷ lệ $q_{e,m}/q_{e,s}$ tại các tỉ lệ nồng độ mol ban đầu khác nhau trong hỗn hợp			
	2:1	4:3	2:3	1:3
MB	0,958	0,986	0,984	0,921
RhB	0,974	0,992	0,926	0,785

Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của hỗn hợp MB và RhB bằng 2 g/L PLH được nghiên cứu bằng cách sử dụng hỗn hợp 10 mg/L/thuốc nhuộm ở pH 4, 25°C và 40°C, trong thời gian từ 0 đến 240 phút. Các số liệu thực nghiệm này được sử dụng để nghiên cứu động học hấp phụ theo mô hình động học PFO, PSO và Elovich. Kết quả được thể hiện trong Hình 10 và Bảng 5.



Hình 10. Mô hình hóa các dữ liệu thực nghiệm hấp phụ hỗn hợp MB và RhB trên PLH (10 mg/L/chất màu, 2 g/L PLH, pH 4) ở 25°C (a) và 40°C (b) theo các mô hình động học hấp phụ PFO, PSO và Elovich.

Bảng 5 và Hình 10 cho thấy, mặc dù $q_{e1,cal}$ xấp xỉ $q_{e,exp}$ nhưng luôn có sai số âm, giá trị $k_{1,T2}$ nhỏ hơn $k_{1,T1}$ trong khi $q_{e1,T2}$ cao hơn $q_{e1,T1}$. Ngoài ra, R_1^2 là thấp nhất so với R_2^2 và R_E^2 , cho thấy động học hấp phụ của MB và RhB trong quá trình hấp phụ hỗn hợp không tuân theo mô hình động học bậc nhất. Đối với quá trình hấp phụ RhB trong hỗn hợp, tương tự như hấp phụ đơn, giá trị $R_{2,T1}^2$ và $R_{E,T1}^2$ là như nhau, $R_{2,T2}^2$ cao hơn $R_{E,T2}^2$ nhưng giá trị R_2^2 chỉ là 0,949 và 0,972. Điều này có nghĩa là quá

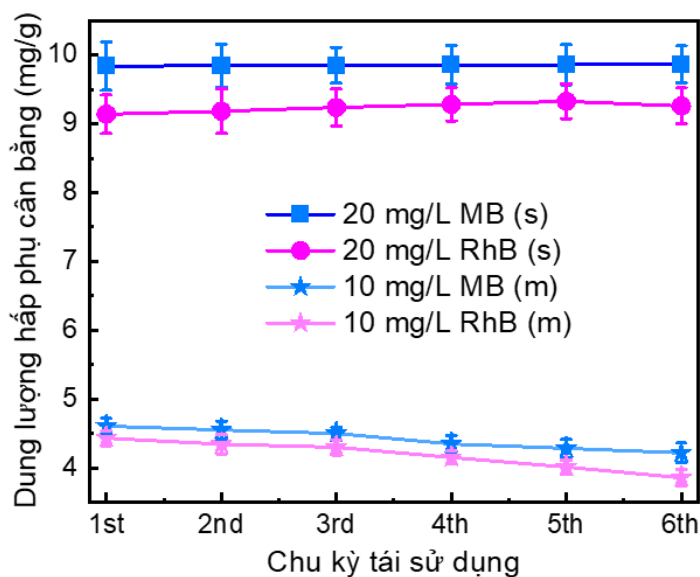
trình hấp phụ hỗn hợp trên PLH phù hợp nhất với mô hình động học bậc hai, mặc dù quá trình hấp phụ RhB trong hỗn hợp là một quá trình phức tạp hơn là phản ứng bậc hai đơn giản. Đối với khả năng hấp phụ MB trong hỗn hợp, không giống như hấp phụ đơn lẻ, R_2^2 cao hơn đáng kể so với R_E^2 ở cả hai nhiệt độ. Các sai số của $q_{e,cal}$ nhỏ so với $q_{e,exp}$. Ngoài ra, $k_{2,T2}$ đều cao hơn $k_{2,T1}$. Tất cả các yếu tố này đều chứng tỏ khả năng hấp phụ MB trong hỗn hợp trên PLH phù hợp nhất với mô hình động học bậc hai. Sự gia tăng khả năng hấp phụ MB và RhB theo nhiệt độ cũng đã được quan sát thấy trong một số nghiên cứu, chẳng hạn như bằng diatomite Việt Nam biến tính bằng kiềm [50] hoặc zeolite tự nhiên thương mại từ các mỏ ở Semnan, Iran [51].

3.4. Nhiệt động học hấp phụ

Bảng 5 cho thấy, các giá trị năng lượng tự do Gibbs (ΔG) của các quá trình hấp phụ đơn lẻ hoặc hỗn hợp MB và RhB bằng vật liệu PLH đều âm, nghĩa là các quá trình này mang tính tự phát và thuận lợi về mặt nhiệt động. Entanpy (ΔH) của quá trình hấp phụ RhB và MB cả ở dạng đơn chất và trong hỗn hợp đều dương, có nghĩa là quá trình hấp phụ là quá trình thu nhiệt. Về mặt lý thuyết, $\Delta H > 0$, độ hấp phụ tăng khi nhiệt độ tăng và kết quả thí nghiệm thu được cũng phù hợp. Giá trị ΔH của hấp phụ MB vào khoảng 33-34 kJ/mol, nghĩa là bản chất của các tương tác hấp phụ là trung gian giữa vật lý và hóa học, cơ chế hấp phụ của MB trên PLH bao gồm hấp phụ hóa học và hấp phụ vật lý. Nhưng giá trị ΔH của hấp phụ RhB vào khoảng 50-53 kJ/mol, nghĩa là tương tác giữa RhB và PLH chủ yếu là tương tác hóa học. Hiệu quả của RhB nhỏ hơn MB do ảnh hưởng của hiệu ứng không gian.

3.5. Khả năng tái sử dụng

Việc tái sử dụng PLH được tiến hành qua 6 chu trình hấp phụ – giải hấp, gồm cả hấp phụ đơn 20 mg/L MB, 20 mg/L RhB và hấp phụ hỗn hợp MB và RhB (10 mg/L/chất hấp phụ) ở 25°C, pH 4 trong 4 giờ. Kết quả được thể hiện trên Hình 11.



Hình 11. Dung lượng hấp phụ của PLH qua các chu kỳ tái sử dụng

Đối với hấp phụ đơn của cả MB và RhB, khả năng hấp phụ tăng nhẹ sau mỗi chu kỳ, trong khi khả năng hấp phụ hỗn hợp giảm nhẹ sau mỗi chu kỳ. Thông thường, các nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ giảm nhẹ sau mỗi chu kỳ tái sử dụng [75] hoặc giảm nhanh [76, 77] hoặc giảm không đáng kể đối với MB nhưng giảm nhanh đối với RhB [53], hiếm khi tăng [52].

Việc tăng khả năng hấp phụ sau khi tái sinh và tái sử dụng là kết quả ngoài mong đợi chưa được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây. Nhiều nghiên cứu trước đây đã đánh giá khả năng tái sinh hydrochar sau khi hấp phụ các loại thuốc nhuộm khác nhau, sử dụng các dung môi thông dụng như HCl, NaOH, etanol, axit axetic, NaCl, NaCl trong Metanol, ... Trong đó, dung môi hữu cơ thường được sử dụng khi xảy ra hấp phụ vật lý, còn dung môi vô cơ được chọn khi là hấp phụ hóa học. Trong một số trường hợp, sử dụng HCl 0,1 M cho thấy khả năng tái sử dụng rất cao trong hấp phụ MB, chẳng hạn như hydrochar của Lavandin cho hiệu suất gần 100% sau lần tái sử dụng đầu tiên và vẫn còn 96% sau lần tái sử dụng thứ sáu [78]. Tương tự, hydrochar của persimmonpeel@montmorillonite để hấp phụ MB vẫn giữ được hiệu suất 94,95% sau lần tái sử dụng thứ năm [79]. Những kết quả này chỉ ra rằng, HCl 0,1 M không chỉ là chất tái sinh hydrochar hiệu quả mà còn là chất kích hoạt, nâng cao khả năng hấp phụ MB của PLH.

Để tái sinh chất hấp phụ RhB, nhiều dung môi đã được thử nghiệm, dung dịch NaOH cho thấy khả năng tái sinh và tái sử dụng cao. Các hạt carbon rỗng từ tính vẫn có hiệu suất loại bỏ RhB trên 90% sau sáu chu kỳ tái sử dụng [60], tuy nhiên, pyrochar từ hạt Calophyllum inophyllum tái sinh bằng dung dịch NaOH sau bốn chu kỳ tái sử dụng, hiệu suất hấp phụ RhB giảm từ 95,5% xuống 56,4% [80]. Rõ

ràng là quá trình tái chế và bản chất của chất hấp phụ có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu quả tái sử dụng. Đối với PLH, quy trình tái chế bằng dung dịch NaOH được lặp lại nhiều lần để đảm bảo hiệu quả tái chế, cùng với quá trình nung tương tự như nhiệt phân trong sản xuất pyrochar góp phần kích hoạt vật liệu, từ đó tăng hiệu quả tái sử dụng.

Tuy nhiên, đối với vật liệu sau khi hấp phụ hỗn hợp, sử dụng etanol làm dung môi tái sinh có thể không đạt được hiệu suất tái chế như dung dịch NaOH hoặc HCl nên khả năng hấp phụ giảm nhẹ sau mỗi lần tái sinh. Hơn nữa, sự hấp phụ cạnh tranh giữa MB và RhB cũng góp phần làm giảm hiệu quả hấp phụ hỗn hợp. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ cân bằng chỉ giảm từ khoảng 4,55 xuống 4,22 mg/g đối với hấp phụ MB và từ khoảng 4,43 xuống 3,85 mg/g đối với hấp phụ RhB sau sáu chu kỳ, vẫn là mức giảm nhỏ, cho thấy khả năng tái sử dụng rất tốt của vật liệu PLH.

KẾT LUẬN

Đề tài đã đạt được mục tiêu đề ra là:

1. Các môi trường khác nhau ảnh hưởng đáng kể tới đặc trưng của hydrochar bã sả chế tạo được. Môi trường thủy nhiệt H_3PO_4 5% tạo ra vật liệu phù hợp nhất: vật liệu có hàm lượng carbon cao nhất (77,66 % nguyên tử), kích thước nhỏ và đồng đều, khoảng 0,2x0,4 mm, cấu trúc xốp nhất và bề mặt riêng lớn, 28,37 m^2/g .

2. Đánh giá khả năng hấp phụ đơn và hỗn hợp MB, RhB trong nước ở các điều kiện khác nhau: pH, nồng độ vật liệu, nồng độ ion, thời gian, nhiệt độ. Hiệu suất hấp phụ phụ thuộc pH dung dịch: tốt nhất tại pH 4. Nồng độ vật liệu càng cao, nồng độ ban đầu ion kim loại càng thấp thì hiệu quả hấp phụ càng tăng. Cân bằng hấp phụ đạt được ở khoảng 120 phút. Hiệu quả hấp phụ tăng nhẹ khi nhiệt độ tăng. Dung lượng hấp phụ tối đa MB và RhB lần lượt là 97 và 78 mg/g. Khả năng hấp phụ hỗn hợp giảm nhẹ. Khả năng hấp phụ giảm không đáng kể sau 6 lần tái sử dụng.

3. Hấp phụ đơn chất màu tuân theo mô hình đẳng nhiệt Sips, động học hấp phụ đơn chất màu và hỗn hợp chất màu đều tuân theo mô hình động học bậc 2. Các quá trình hấp phụ đều tự phát và tỏa nhiệt. Cơ chế hấp phụ chủ yếu gồm tương tác π - π của hydrochar với RhB chủ yếu bởi vòng thơm trong khi giữa MB với hydrochar là do liên kết $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ của MB với hydrochar và liên kết hydro.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M.T. Hossain, M.A. Shahid, M.G.M. Limon, I. Hossain, N. Mahmud, Techniques, applications, and challenges in textiles for a sustainable future, *Journal of Open Innovation: Technology, Market, and Complexity*, 10 (2024), 100230, doi: [10.1016/j.joitmc.2024.100230](https://doi.org/10.1016/j.joitmc.2024.100230)
2. J.O. Ighalo, S. Rangabhashiyam, K. Dulta, C.T. Umeh, K.O. Iwuzor, C.O. Anigor, S.O. Eshiemogie, F.U. Iwuchukwu, C.A. Igwegbe, *Recent advances in hydrochar application for the adsorptive removal of wastewater pollutants*, *Chemical Engineering Research and Design*, **Vol. 184**, 2022, Pages 419-456, doi: [10.1016/j.cherd.2022.06.028](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.028).
3. S. Yu, W. Zhang, X. Dong, F. Wang, W. Yang, C. Liu, D. Chen, *A review on recent advances of biochar from agricultural and forestry wastes: Preparation, modification and applications in wastewater treatment*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **Vol. 12, Issue 1**, 2024, No. 111638, doi: [10.1016/j.jece.2023.111638](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111638).
4. Trần Đỗ Mai Trang (2022), Nghiên cứu xử lý bột vỏ trai và đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen trong môi trường nước, Luận văn thạc sĩ: công nghệ môi trường, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện hàn lâm KH&CN Việt Nam.
5. Đinh Quang Khiếu, Trần Thái Hòa, Trần Vĩnh Thiện, (2010), “Nghiên cứu quá trình hấp phụ chất màu xanh metylen bằng diatomit Phú Yên: Động học, đẳng nhiệt hấp phụ và nhiệt động học”, *Tạp chí Hóa học*, T. 48 (2), Tr. 163 – 168.
6. Vũ Quang Tùng, Bùi Minh Quý, (2022), “Loại bỏ thuốc nhuộm Rhodamine B ra khỏi nước bằng vật liệu composit chitosan-ma nhê tit”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Thái Nguyên*, Tập 227, số 07.
7. Nguyễn Thanh Hiếu, Trần Thị Xuân Mai, Dương Vân Anh và Bùi Văn Thắng, (2022), “Khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylene trong nước bằng vật liệu MnFe₂O₄/bentonite”, *Chuyên san Khoa học tự nhiên*, *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 12(2), 66-76.
8. Lê Lâm Sơn, Nguyễn Vĩnh Phú, Lê Trung Hiếu, Lê Thừa Tân, Đặng Thị Thanh Nhân, Nguyễn Hải Phong, Trần Thị Văn Thi, (2021), “Nghiên cứu khả năng hấp phụ phẩm nhuộm xanh methylene trong dung dịch nước của vật liệu hydrogel glucomannan/graphene oxide”, *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, 10 (1), 59-66.

9. Trần Vĩnh Thiện, Nguyễn Thị Mai Trinh, (2018), “Nghiên cứu tổng hợp và khả năng hấp phụ xanh methylene của MIL-100(Fe)”, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Phú Yên, Số 17.
10. Nguyễn Thị Hồng Hoa, Phó Việt Hoàng, Đặng Thị Lý, Vũ Xuân Mạnh, (2023), “Xử lý Rhodamine B bằng vật liệu cacbon mao quản trung bình được tổng hợp từ chất tạo cấu trúc SBA-15”, Tạp chí Khoa học Công nghệ, Đại học Thái Nguyên, 228(10): 51 – 57.
11. Dương Thị Bích Ngọc, Nguyễn Thị Mai Lương, Nguyễn Thị Thành, (2013), “Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm methylene xanh của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô”, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Lâm nghiệp, số 2, 77-81.
12. Đào Minh Trung, (2018), “Ứng dụng xử lý methylene blue bằng than hoạt tính được điều chế từ hạt mắc ca với tác nhân hoạt hóa KOH”, Tạp chí Khoa học, KHTN&CN, Trường ĐH Sư phạm Tp Hồ Chí Minh, tập 15, số 12, 43-51.
13. Nguyễn Xuân Cương, (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 Môi trường và Trái đất, Đại học quốc gia Hà Nội, Tập 37, số 2, 43-54.
14. Nguyễn Công Mạnh, Nguyễn Trí Quang Hưng, Đoàn Quang Trí, Bùi Thị Cẩm Nhi, Nguyễn Minh Kỳ, (2022), “Khảo sát khả năng hấp phụ xử lý nước của than sinh học tạo thành từ sinh khối phụ phẩm nông nghiệp”, Tạp chí Khí tượng Thủy Văn, số 738, trang 23-33.
15. Đỗ Hải Sâm, Trần Tuyết Sương, Nguyễn Trung Hiệp, Trần Anh Khoa, Thái Phương Vũ, (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 trường Đại học Cần Thơ, Tập 59, số 5.
16. Lương Huỳnh Vũ Thanh, Hồ Hữu Lợi, Lê Phước Pha, Đặng Huỳnh Giao, Cao Lưu Ngọc Hạnh, (2023), “Đánh giá khả năng hấp phụ methylene blue trong nước của vật liệu composite tổng hợp từ phụ phẩm bã mía”, Tạp chí Khoa học trường Đại học Cần Thơ, Tập 59, 109-118.
17. HT Van, TMP Nguyen, VT Thao, XH Vu, TV Nguyen, LH Nguyen (2018), [Applying activated carbon derived from coconut shell loaded by silver nanoparticles to remove methylene blue in aqueous solution](#), Water, Air, & Soil Pollution 229 (12), 393.
18. LP Hoang, HT Van, TTH Nguyen, VQ Nguyen, P Quang Thang (2020), [Coconut Shell Activated Carbon/CoFe2O4 Composite for the Removal of](#)

[Rhodamine B from Aqueous Solution](#), Journal of Chemistry, Vol 2020, Article ID 9187960.

19. Trương Thị Thảo, Lương Thị Lệ Trang, Đặc trưng và khả năng hấp phụ amoxicillin của than sinh học thủy nhiệt từ bã chưng cất tinh dầu sả hoạt hóa bằng kiềm, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên, 228(14): 114 – 122.
20. F. Mashkoor, A. Nasar, Magsorbents, (2020), “Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2020).
21. H.S. Kusuma et al., (2024), “**A critical review and bibliometric analysis of methylene blue adsorption using leaves**”, Chemosphere, [Volume 356](#), 141867.
22. E. Santoso, R. Ediaty, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D.O. Sulistiono, D. Prasetyoko, (2020), “Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water”, Materials Today Chemistry, 16, 100233.
23. P.O. Oladoye et al., (2023), “Advancements in adsorption and photodegradation technologies for Rhodamine B dye wastewater treatment: fundamentals, applications, and future directions”, Green Chemical Engineering, <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.12.004>
24. F. Amalina, A. S. A Razak, S. Krishnan, A.W. Zularisam, M Nasrullah, (2022), “A review of eco-sustainable techniques for the removal of Rhodamine B dye utilizing biomass residue adsorbents”, Physics and Chemistry of the Earth, 128, 103267.
25. Z. Liu, Z. Wang, H. Chen, T. Cai, Z. Liu, (2021), “Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review*”, Environmental Pollution, 268, 115910.
26. M. Jalilian, R. Bissessur, M. Ahmed, A. Hsiao, Q. S. He, Y. Hu, (2024), “A review: Hydrochar as potential adsorbents for wastewater treatment and CO2 adsorption”, Science of the Total Environment, 914, 169823.
27. M. Cavali, N. L. Junior, J. D. de Sena, A. L. Woiciechowski, C. R. Soccol, P. B. Filho, R. Bayard, H. Benbelkacem, A. B. C. Junior, (2023), “A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process”, Science of the Total Environment, 857, 159627.
28. M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, J Hazard Mater. 177(1-3) (2010) 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.

29. E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D.O. Sulistiono, D. Prasetyoko, 2020, Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry*. 16, 100233, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>.
30. X. Zhang, F. Chen, S. Liu, Synthesis, characterization, and methylene blue adsorption isotherms of hydrochars derived from forestry waste and agro-residues, *Biomass Conv. Bioref.* 14 (2024) 1809–1824, <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02241-y>.
31. Ronix, O. Pezoti, L.S. Souza, I.P.A.F. Souza, K.C. Bedin, P.S.C. Souza, Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye, *J Environ Chem Eng.* 5 (2017) 4841–4849. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>.
32. M. Elhassan, M.R.R. Kooh, C.Y.E. Chou, R. Abdullah, Hydrochar from Shorea spp.: a dual-purpose approach for sustainable biofuel and efficient methylene blue adsorbent. *Biomass– Convers Biorefinery*, 2024. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05376-w>.
33. I. Teğin, M.F. Demirel, I. Alacabey, E. Yabalak, Investigation of the effectiveness of waste nut shell–based hydrochars in water treatment: a model study for the adsorption of methylene blue. *Biomass Conv. Bioref.* 14 (2024) 10399–10412. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02996-y>.
34. M. Hessian, 2023, Methylene Blue Dye Adsorption on Iron Oxide-Hydrochar Composite Synthesized via a Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Carbonization of Pomegranate Peels' Waste. *Molecules*. 28(11), 4526. <http://doi.org/10.3390/molecules28114526>.
35. L. Chen, D. Li, W. Zhu, C. Xu, Y. Ding, Y. Huang, Adsorption properties of sludge-hydrochar for methylene blue, *Environmental Science*. 41(4) (2020) 1761-1769. <http://doi.org/10.13227/j.hjcx.201908198>.
36. W.C. Qian, X.P. Luo, X. Wang, M. Guo, B. Li, Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 157 (2018) 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.088>.
37. X. Duan, W. Hong, C. Srinivasakannan, X. Wang, 2019, Hydrochar silicate composite sorbent via simple hydrothermal carbonization and its application to methylene blue removal, *Mater. Res. Express* 6, 035601, <http://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf44f>.
38. A.A. Al-Gheethi, Q.M. Azhar, K.P. Senthil, A.A. Yusuf, A.K. Al-Buriahi, R.M.S.R. Mohamed, M.M. Al-Shaibani, 2022, Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere*. 287(P2),132080. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132080>.

39. S.S. Imam and H.F. Babamale; A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using Agricultural Waste-Based Adsorbents, *AJOCS*. 7(1) (2020) 25-37, No. AJOCS.54033, <http://doi.org/10.9734/AJOCS/2020/v7i119013>.
40. D. Spagnuolo, D. Lannazzo, T. Len, A. M. Balu, M. Morabito, G. Genovese, C. Espro, V. Bressi, Hydrochar from *Sargassum muticum*: a sustainable approach for high-capacity removal of Rhodamine B dye, *RSC Sustain.* 1 (2023) 1404-1415. <https://doi.org/10.1039/d3su00134b>.
41. S. Kohzadi, N. Marzban, J.A. Libra, M. Bundschuh, A. Maleki, 2023, Removal of RhB from water by Fe-modified hydrochar and biochar – An experimental evaluation supported by genetic programming. *Journal of Molecular Liquids*. 369, 120971. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120971>.
42. X. Li, Q. Zhu, K. Pang, Z. Lang, Effective removal of Rhodamine B using the hydrothermal carbonization and citric acid modification of furfural industrial processing waste. *Environmental Technology*. 45(17) (2023) 3303–3314. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2215451>.
43. A. Shehu and M. B. Ibrahim, Equilibrium adsorption isotherm of methylene blue and rhodamine B using shea butter leaves as a low-cost adsorbent, *Appl. J. Envir. Eng. Sci.* 9 N°1 (2023) 1-15, <https://doi.org/10.5281/zenodo.8052800>.
44. R. Wolski, A. Bazan-Wozniak, A. Nosal-Wiercińska, R. Pietrzak, 2024, Methylene Blue and Rhodamine B Dyes' Efficient Removal Using Biocarbons Developed from Waste. *Molecules*. 29(17), 4022. <http://doi.org/10.3390/molecules29174022>.
45. D. Kurniawati, E.D. Ramadhani, R.K. Ali, M. Khair, U.K. Nizar, E. Nasra, T.K. Sari, 2023, Effect of Particle Size and Mass of Longan Peel (*Euphoria Longan* L.) as Adsorbent on The Adsorption of Rhodamine B and Methylene Blue Dyes Using the Column Method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2582, 012034. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/2582/1/012034>.
46. [N. Bordoloi](#), [M.D. Dey](#), [R. Mukhopadhyay](#), [R. Kataki](#), Adsorption of Methylene blue and Rhodamine B by using biochar derived from *Pongamia glabra* seed cover, *Water Sci. Technol.* 77 (3) (2018) 638–646. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.579>.
47. N.L.B. Kouassi, A. Abollé, A.R. Kouakou, V. Gogbe, A. Trokourey, Using Modified Activated Carbon to Remove Methylene Blue and Rhodamine B from Wastewater, *American Journal of Physical Chemistry*. 12(3) (2023) 30-40. <http://doi.org/10.11648/j.ajpc.20231203.11>.
48. D.L. Postai, C.A. Demarchi, F. Zanatta, D.C.C. Melo, C.A. Rodrigues, Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Engineering Journal*. 55 (2) (2016) 1713-1723. <http://doi.org/10.1016/j.aej.2016.03.017>.

49. J. Li, K. Wang, K. Wang, S. Liang, C. Guo, A. Hassan, J. Wang, 2024, Adsorption behavior of Methylene Blue and Rhodamine B on microplastics before and after ultraviolet irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 699, 134671, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134671>
50. P.D. Du, H.T. Danh, 2021, Single and Binary Adsorption Systems of Rhodamine B and Methylene Blue onto Alkali-Activated Vietnamese Diatomite. *Adsorption Science & Technology*. 2021, 1014354. <https://doi.org/10.1155/2021/1014354>.
51. F. Jafari-zare, A. Habibi-yangjeh, Competitive Adsorption of Methylene Blue and Rhodamine B on Natural Zeolite, *Chin. J. Chem.* 28 (2010) 349—356.
52. E.M. Rolim, A.M.B. Silva, B.J. Santos, 2024, Removal of rhodamine B and methylene blue using residual *Onecarpus bacaba* Mart fibers as biosorbent: kinetic and thermodynamic parameters. *Discov Water*. 4, 13. <https://doi.org/10.1007/s43832-024-00058-0>
53. A. Belcaid, B.H. Beakou, S. Buscotin, A. Anouar, Insight into adsorptive removal of methylene blue, malachite green, and rhodamine B dyes by cassava peel biochar (*Manihot esculenta* Crantz) in single, binary, and ternary systems: competitive adsorption study and theoretical calculations. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 14(2024) 7783-7806. <http://doi.org/10.1007/s13399-022-02928-w>
54. H. Channayya, Da Nagegowda, K. Baskaran, R.S Verma, V. Sundaresan, P. Gupta, K.V Ashwini, S. Singh, G.M. R Swamy, A.C Jnanesha, P.K Trivedi, Registration of high oil-yielding lemongrass (*Cymbopogon flexuosus* Steud.) Wats Variety CIM-Krishnapriya, *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences*, 45(1-2) (2023) 70-78. <https://doi.org/10.62029/jmaps.v45i2.channayya>.
55. G. Agegnehu, K. Jemal, A. Abebe, B. Lulie, Plant Growth and Oil Yield Response of Lemon Grass (*Cymbopogon citratus* L.) to Biochar Application, *Ethiop. J. Agric. Sci.* 29(3)(2019) 1-12.
56. S. Jain, V. Yadav, D. Mishra, B. Kumar, Y. Deshmukh, N. Nigam, P. Khare, Utilizing Three Different Biochars for Attenuation of Toxic Acidic Mine Spoils Reflected by Lixivate Quality Vis-a-Vis Phyto-Toxicity on *Ocimum sanctum* and *Cassia angustifolia*, *Global Journal of Agricultural Innovation, Research & Development*. 8 (2022) 49–65. <http://doi.org/10.15377/2409-9813.2021.08.4>.
57. K.L. Sefatlhi, V.U. Ultra, S. Majoni, Chemical and Structural Characteristics of Biochars from Phytoremediation Biomass of *Cymbopogon Citratus*, *Cymbopogon Nardus*, and *Chrysopogon Zizanioides*. *Waste Biomass Valor*. 15 (2024) 283–300. <https://doi.org/10.1007/s12649-023-02164-x>

58. A Saha, B.B. Basak, N.A. Gajbhiye, K.A. Kalariya, P. Manivel, 2019, Sustainable fertilization through co-application of biochar and chemical fertilizers improves yield, quality of *Andrographis paniculata* and soil health. Industrial Crops and Products. 140, 111607. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111607>.
59. F.O. Omwoyo, G. Otieno, Optimization of Methylene Blue Dye Adsorption onto Coconut Husk Cellulose Using Response Surface Methodology: Adsorption Kinetics, Isotherms and Reusability Studies, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 12 (2) (2024) 1-18. <http://doi.org/10.4236/msce.2024.122001>.
60. F. Lu, C. Huang, L. You, J. Wang, Q. Zhang, Magnetic hollow carbon microspheres as a reusable adsorbent for rhodamine B removal, *RSC Adv*. 7 (2017) 23255-23264, <https://doi.org/10.1039/C7RA03045B>.
61. E.M. Rolim, E.M. Rolim, A.M.B. Silva, J.S. Batista, N.O. Serrão, L.O. Laier, F. Freitas, G.F. Perotti, D. Carmo, G.G. Celestino, 2024, Removal of rhodamine B and methylene blue using residual *Onocarpus bacaba* Mart fibers as biosorbent: kinetic and thermodynamic parameters. *Discover Water*. 4(1), 13. <http://doi.org/10.1007/s43832-024-00058-0>.
62. F. Dhaouadi, L. Sellaoui, L.E. Hernández-Hernández, A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Avila, H.A. Gonzalez-Ponce, S. Taamalli, F. Louis, A.B. Lamine, 2021, Preparation of an avocado seed hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: Properties and advanced statistical physics modeling. *Chemical Engineering Journal*. 419, 129472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129472>
63. Z. Ding, L. Zhang, H. Mo, Y. Chen, X. Hu, 2021, Microwave-assisted catalytic hydrothermal carbonization of *Laminaria japonica* for hydrochars catalyzed and activated by potassium compounds. *Bioresource Technology*. 341, 125835, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125835>
64. Z. Li, J. Liu, H. Han, Mechanical Properties and VOC Emission of Hemp Fibre Reinforced Polypropylene Composites: Natural Freezing-mechanical Treatment and Interface Modification, *Fibers and Polymers*. 22(4) (2021) 1-13. <http://doi.org/10.1007/s12221-021-0052-8>.
65. [Y. Holade](#), [C. Morais](#), [K. Servat](#), [T.W. Napporn](#), [K.B. Kokoh](#), Enhancing the available specific surface area of carbon supports to boost the electroactivity of nanostructured Pt catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25609-25620. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp03851g>.
66. Z.E. Brubaker, J.J. Langford, R.J. Kapsimalis, Quantitative analysis of Raman spectral parameters for carbon fibers: practical considerations and connection to mechanical properties, *J Mater Sci*. 56 (2021) 15087–15121. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06225-1>.

67. A. Primo, M. Puche, O.D. Pavel, B. Cojocar, A. Tirsoaga, V. Parvulescu, H. García, Graphene oxide as a metal-free catalyst for oxidation of primary amines to nitriles by hypochlorite. *Chemical Communications*. 52(9) (2016) 1839–1842. <http://doi.org/10.1039/c5cc09463a>.
68. Z. Lin, R. Wang, S. Tan, K. Zhang, Q. Yin, Z. Zhao, P. Gao, 2023, Nitrogen-doped hydrochar prepared by biomass and nitrogen-containing wastewater for dye adsorption: Effect of nitrogen source in wastewater on the adsorption performance of hydrochar. *Journal of Environmental Management*. 334, 117503. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117503>.
69. C.V. Kaline, G.A. Sabryna, B.F. Alice, F.A.M.O. Laís, J.S.F. Eduardo, B.B. Vanderson, L.P.S.Z. Carmem, L.S.D. José, M.T.M.O. Leonardo, 2023, Novel kapok pods (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn) adsorbent and its reusability by transformation on hydrochar with an outstanding adsorptive capacity for Rhodamine B removal. *Separation and Purification Technology*. 326, 124787. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124787>.
70. K. Kuśmierek, J. Fronczyk, A. Świątkowski, 2023, Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye from Aqueous Solutions Using Mineral Materials as Low-Cost Adsorbents. *Water Air Soil Pollut*. 234, 531. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06511-5>.
71. B. Wang, Y. Zhai, T. Wang, S. Li, C. Peng, Z. Wang, Fabrication of bean dreg-derived carbon with high adsorption for methylene blue: Effect of hydrothermal pretreatment and pyrolysis process, *Bioresour Technol*. 274 (2019) 525–532. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.022>.
72. P.C. Vithalani, N.S. Bhatt, Degradation of Rhodamine B, A Xanthene Dye by *Aspergillus niger* MSA2, *Environment and Ecology*. 40 (4A) (2022) 2258—2265.
73. K.A. Babatunde, B.M. Negash, S.R. Jufar, T.Y. Ahmed, M.R. Mojid, 2022, Adsorption of gases on heterogeneous shale surfaces: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 208, Part B, 109466. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109466>.
74. A. Agoe, S.G. Pouloupoulos, Y. Sarbassov, D. Shah, 2024, Investigation of Sewage Sludge–Derived Biochar for Enhanced Pollutant Adsorption: Effect of Particle Size and Alkali Treatment. *Energies*. 17(18), 4554. <http://doi.org/10.3390/en17184554>.
75. M.S. Tehrani, R. Zare-Dorabei, Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of methylene blue and rhodamine B onto metal organic framework MIL-68(Al): central composite design optimization, *RSC Adv*. 6 (2016) 27416–27425. <https://doi.org/10.1039/C5RA28052D>.

76. Y. Tang, T. He, Y. Liu, B. Zhou, R. Yang, L. Zhu, Sorption behavior of methylene blue and rhodamine B mixed dyes onto chitosan graft poly (acrylic acid-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid) hydrogel, *Adv Polym Technol.* (2017) 1–11. <http://doi.org/10.1002/adv.21932>.
77. M.T. Nakhjiri, G.B. Marandi, M. Kurdtabar, Adsorption of Methylene Blue, Brilliant Green and Rhodamine B from Aqueous Solution Using Collagen-g-p(AA-co-NVP)/Fe₃O₄@SiO₂ Nanocomposite Hydrogel, *Journal of Polymers and the Environment.* 27 (2019) 581–599. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01372-8>
78. X. Li, E. Bonjour, P. Jame, P. Kuzhir, C. Hurel, Production of hydrochar from biomass waste as economical adsorbents for methylene blue—insight of occurring adsorption phenomena. *Biomass– Convers Biorefnery.* 14 (2023) 19723–19737. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04122-y>.
79. N. Chai, L. Gao, S. Li, Z. Ma, L. Li, M. Hu, 2023, Simple Alkali-Modified Persimmon Peel–Montmorillonite Composite Hydrochar for Rapid and Efficient Removal of Methylene Blue. *Sustainability.* 15(15), 11867. <https://doi.org/10.3390/su151511867>.
80. A.K. Behera, K.P. Shadangi, P.K. Sarangi, 2024, Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability. *Chemosphere.* 354, 141702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141702>.

**BIÊN BẢN NGHIỆM THU VÀ THANH LÝ HỢP ĐỒNG
ĐỀ TÀI KHOA HỌC CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ**

Căn cứ Hợp đồng số 70/HĐ-KHCN ngày 03/6/2024 giữa Trường Đại học Khoa học và Bà Trương Thị Thảo

Căn cứ Biên bản họp Hội đồng nghiệm thu chính thức của đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở ngày 26/3/2025;

Căn cứ đơn đề nghị ngày 03/03/2025 của chủ nhiệm đề tài Trương Thị Thảo về việc xin nghiệm thu sớm tiến độ đề tài khoa học công nghệ cấp cơ sở;

Tên đề tài: “Ảnh hưởng của môi trường thủy nhiệt tới đặc trưng và khả năng hấp phụ một số chất màu của hydrochar bã chưng cất tinh dầu sả”, mã số: CS2024-TN06-17.

Hôm nay, ngày 31 tháng 3 năm 2025, tại Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên, chúng tôi gồm:

Bên A: Trường Đại học Khoa học

- Đại diện: PGS.TS. Phạm Thế Chính
- Chức vụ: Phó hiệu trưởng
- Địa chỉ: Phường Tân Thịnh – TP Thái Nguyên.
- Tài khoản: 3716.1.1012003.00000 tại Kho bạc Nhà nước khu vực VII

Bên B: Chủ nhiệm đề tài

- Họ và tên: Trương Thị Thảo
- Chức vụ: Chủ nhiệm đề tài
- Chức danh: Giảng viên
- Đơn vị công tác: Khoa KHTN&CN
- Số Số CCCD: 019180009724, Ngày cấp: 11/08/2021, Nơi cấp: Cục trưởng cục cảnh sát quản lý hành chính về trật tự xã hội
- Số tài khoản: 8500215008890, tại Ngân hàng Agribank Chi nhánh tỉnh Thái Nguyên
- Mã số thuế: 8029971658
- Số điện thoại: 0915216469

Hai bên thống nhất ký kết biên bản nghiệm thu và thanh lý Hợp đồng số 70/HĐ-KHCN ngày 03/6/2024 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2024 với nội dung cụ thể như sau:



Điều 1: Thỏa thuận về kết quả thực hiện Hợp đồng

Bên B đã triển khai các nội dung nghiên cứu như trong Điều 1 của Hợp đồng số 70/HĐ-KHCN ngày 03/6/2024 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2024 và đã bàn giao đầy đủ cho Bên A các sản phẩm KHCN được nêu rõ trong Hợp đồng;

Bên A xác nhận các nội dung nghiên cứu và các sản phẩm KHCN do Bên B bàn giao là đúng với yêu cầu cụ thể về chuyên môn nghiệp vụ và thời gian ở Điều 2, Điều 3, Điều 6 của Hợp đồng số 70/HĐ-KHCN ngày 03/6/2024 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2024.

Điều 2: Sản phẩm bàn giao

Bên B bàn giao và Bên A các sản phẩm theo yêu cầu trong hợp đồng đã ký:

STT	Nội dung nghiên cứu	ĐVT	Số lượng	Thời gian	Kết quả	Ghi chú
1	Báo cáo tổng kết	Báo cáo	01	6/2024-3/2025	Đạt yêu cầu	
2	Bài báo quốc tế ISI/Q1	Bài báo	01	6/2024-3/2025	Đạt yêu cầu	
Tổng cộng			02			



Sau khi tiến hành giao nhận, hai bên cùng xác nhận:

+ Đủ số lượng báo cáo như đã nêu trong hợp đồng: 01 báo cáo tổng kết + 01 bài báo ISI/Q1

Điều 3: Thỏa thuận về nghĩa vụ tài chính

Tổng giá trị hợp đồng: 40.000.000 đồng. (Bốn mươi triệu đồng chẵn).

Số tiền Bên A đã tạm ứng cho Bên B là 0 đồng. (Không đồng).

Số tiền Bên A còn phải thanh toán cho Bên B là 40.000.000 đồng. (Bốn mươi triệu đồng chẵn)

Bên A phải thanh toán số tiền còn lại cho bên B sau khi hai bên hoàn thiện đầy đủ các chứng từ có liên quan.

Điều 4: Thỏa thuận nghiệm thu và thanh lý hợp đồng

Hai bên thống nhất ký Biên bản nghiệm thu và thanh lý Hợp đồng số 70/HĐ-KHCN ngày 03/6/2024 về việc thực hiện đề tài Khoa học và công nghệ cấp Cơ sở năm 2024.

Biên bản nghiệm thu và thanh lý hợp đồng này được lập thành 3 bản, có giá trị pháp lý như nhau, mỗi bên giữ một bản, 1 bản làm chứng từ thanh toán. 

Ngày 31 tháng 03 năm 2025

Chủ nhiệm đề tài



Trương Thị Thảo



Đại diện bên A

**KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG**

PGS.TS. *Phạm Thế Chính*

