



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.14.04S.2025.1572>

TỔNG HỢP VẬT LIỆU CuO/BIOCHAR TỪ HẠT NHÃN BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ỨNG DỤNG HẤP PHỤ METHYL ORANGE TRONG NƯỚC

Đăng Kim Tại^{1*} và Nguyễn Ngọc Trâm²

¹*Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Sư phạm, Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam*

²*Trường THPT Chuyên Nguyễn Bình Khiêm, tỉnh Vĩnh Long, Việt Nam*

**Tác giả liên hệ, Email: dktai@dthu.com.vn*

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 27/4/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 18/5/2025; Ngày duyệt đăng: 06/7/2025

Tóm tắt

Nghiên cứu này trình bày quy trình tổng hợp vật liệu hấp phụ CuO/biochar từ hạt nhãn bằng phương pháp thủy nhiệt, nhằm xử lý chất màu methyl orange (MO) trong nước. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp SEM, EDX, XRD, FT-IR và BET. Kết quả phân tích cho thấy CuO được phân bố đồng đều trên bề mặt biochar, góp phần làm tăng diện tích bề mặt riêng và khả năng hấp phụ. Khả năng hấp phụ của vật liệu được khảo sát theo các yếu tố: thời gian đạt cân bằng hấp phụ, pH dung dịch, nồng độ MO và khối lượng chất hấp phụ. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 227,27 mg/g tại pH = 3 và thời gian cân bằng là 90 phút. Mô hình động học biểu kiến bậc hai phù hợp nhất với dữ liệu thực nghiệm, cho thấy quá trình hấp phụ chịu sự chi phối của cơ chế hóa học. Kết quả cho thấy CuO/biochar từ hạt nhãn là vật liệu hấp phụ tiềm năng trong xử lý nước ô nhiễm chứa phẩm nhuộm anion.

Từ khóa: *CuO/biochar, hạt nhãn, methyl orange, thủy nhiệt.*

Trích dẫn: Đăng, K. T., & Nguyễn, N. T. (2025). Tổng hợp vật liệu CuO/biochar từ hạt nhãn bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng hấp phụ methyl orange trong nước. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(04S), 132-146. <https://doi.org/10.52714/dthu.14.04S.2025.1572>

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF CuO/BIOCHAR FROM LONGAN SEEDS FOR EFFECTIVE ADSORPTION OF METHYL ORANGE IN WATER

Đặng Kim Tại^{1*} và Nguyễn Ngọc Trâm²

¹*Faculty of Natural Sciences Teacher Education,
School of Education, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam*

²*Nguyen Binh Khiem High School, Vinh Long for the Gifted province, Vietnam*

**Corresponding author, Email: dktai@dthu.edu.com*

Article history

Received: 27/4/2025; Received in revised form: 18/5/2025; Accepted: 06/7/2025

Abstract

This study presents the synthesis of CuO/biochar adsorbent from Dimocarpus longan (longan) seeds using a hydrothermal method for the removal of methyl orange (MO) from aqueous solutions. The material was characterized using SEM, EDX, XRD, FT-IR, and BET analyses. The results confirmed the uniform distribution of CuO nanoparticles on the biochar surface, significantly increasing the specific surface area and adsorption capacity. Adsorption performance was investigated on contact time, solution pH, MO concentration, and adsorbent dosage. The adsorption process followed the Langmuir isotherm model, with a maximum adsorption capacity of 227.27 mg/g at pH 3 and an equilibrium time of 90 minutes. The pseudo-second-order kinetic model best described the adsorption behavior, indicating chemisorption as the dominant mechanism. These findings suggest that CuO/biochar derived from longan seeds is a promising and environmentally friendly material for removing anionic dyes from wastewater.

Keywords: CuO/biochar, hydrothermal method, Longan seed, methyl orange.

1. Giới thiệu

Than sinh học (biochar) là vật liệu carbon xốp được hình thành thông qua quá trình nhiệt phân các nguồn sinh khối hữu cơ như rơm rạ, gỗ vụn, phân chuồng và phụ phẩm nông nghiệp trong điều kiện yếm khí. Với các đặc tính nổi bật như diện tích bề mặt lớn, cấu trúc xốp phát triển, khả năng trao đổi ion tốt và chi phí thấp, biochar đã được ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý nước thải chứa các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ (Liu & cs., 2015; Goncalves & cs., 2018; Lee & cs., 2018; Rodriguez-Narvaez & cs., 2019). Tuy nhiên, biochar chưa biến tính thường thể hiện hiệu quả hấp phụ kém đối với các chất ô nhiễm anion như methyl orange (MO), do bề mặt của biochar tích điện âm trong điều kiện pH tự nhiên (Xu & cs., 2019; Zhao & cs., 2017).

Để khắc phục hạn chế này, nhiều nghiên cứu gần đây đã hướng tới việc biến tính biochar bằng các hạt oxide kim loại như MnO_2 , Fe_3O_4 và đặc biệt là CuO nhằm nâng cao khả năng hấp phụ (Tan & cs., 2016; Liu & cs., 2017). CuO là vật liệu bán dẫn có khả năng tạo các liên kết hóa học với các nhóm chức anion và thúc đẩy cơ chế hấp phụ hóa học (chemisorption). Sự kết hợp CuO với biochar tạo ra vật liệu nanocomposite $\text{CuO}/\text{biochar}$ có hiệu suất loại bỏ cao đối với phẩm nhuộm, kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ trong nước thải (Tan & cs., 2016; Liu & cs., 2017; Wei & cs., 2020; Li & cs., 2020). Chẳng hạn, nghiên cứu của Wei cho thấy $\text{CuO}/\text{biochar}$ có thể loại bỏ đến 98,7% thuốc nhuộm đỏ hoạt tính 120 (RR120) từ dung dịch nước (Wei & cs. & cs., 2020), trong khi nghiên cứu của Li và cộng sự ghi nhận CuO phân tán trên nền biochar từ rơm rạ giúp tăng hiệu quả xúc tác và hấp phụ phenacetin (Li & cs., 2020).

Trong bối cảnh đó, việc tận dụng phế thải hạt nhãn – một phụ phẩm nông nghiệp dồi dào tại vùng Đồng bằng sông Cửu Long – để chế tạo biochar và biến tính với CuO là một hướng đi tiềm năng, vừa góp phần giảm thiểu chất thải, vừa tạo ra vật liệu hấp phụ hiệu quả và thân thiện môi trường.

Nghiên cứu này điều chế vật liệu $\text{CuO}/\text{biochar}$ từ hạt nhãn bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ methyl orange trong nước. Kết quả hướng tới phát triển vật liệu hấp phụ bền vững cho xử lý nước thải chứa phẩm nhuộm anion.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết phân tích, bao gồm: hydrochloric acid (HCl), sodium hydroxide (NaOH), copper(II) sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) và methyl orange (MO). Vật liệu hạt nhãn được thu thập từ một khu vườn tại tỉnh Vĩnh Long.

2.2. Phương pháp điều chế BC-CuO

Hạt nhãn sau khi thu gom được rửa sạch, loại bỏ vỏ, sấy khô ở 105°C trong 8 giờ, sau đó nghiền mịn. Trong mỗi thí nghiệm, 5,0 g bột hạt nhãn được thêm vào 50 mL dung dịch CuSO_4 280 mg/L và khuấy từ liên tục, pH dung dịch được điều chỉnh về 10 bằng dung dịch NaOH. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào bình Teflon 80 mL, đặt trong ống thép không gỉ và xử lý thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ.

Sau khi thủy nhiệt, sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc qua giấy lọc 110 μm , rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi đạt pH trung tính, sau đó sấy khô ở 80°C trong 12 giờ để thu được vật liệu $\text{CuO}/\text{biochar}$ (BC-CuO).

2.3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để

khảo sát hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của vật liệu. Thiết bị sử dụng là kính hiển vi điện tử JSM-IT200 (JEOL, Nhật Bản). Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được thực hiện nhằm xác định các nhóm chức hóa học trên bề mặt vật liệu trước và sau biến tính. Phổ được đo ở bước sóng 400-4000 cm^{-1} bằng thiết bị IR Affinity-1S (Shimadzu, Nhật Bản). Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định pha tinh thể và cấu trúc tinh thể của CuO/biochar. Phép đo được thực hiện bằng máy nhiễu xạ PANalytical EMPYREAN sử dụng bức xạ CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) trong khoảng góc 2 θ từ 10° đến 70°. Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N $_2$ (BET) xác định diện tích bề mặt riêng, thể tích và kích thước lỗ xốp trung bình của vật liệu. Thiết bị đo là Micromeritics Tristar 3000 (Hoa Kỳ), với khí N $_2$ ở nhiệt độ 77 K.

2.4. Đánh giá sự hấp phụ của vật liệu điều chế

Để đánh giá khả năng hấp phụ Methyl Orange (MO), 0,04 gam mẫu vật liệu hấp phụ được cho vào 100 mL dung dịch MO có nồng độ 80 mg/L, điều chỉnh pH = 3. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong 90 phút. Sau quá trình hấp phụ, dung dịch được lọc và nồng độ MO còn lại được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis tại bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$.

Bên cạnh đó, để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MO trên vật liệu BC-CuO các thí nghiệm được tiến hành nhằm khảo sát các thông số chính bao gồm: thời gian đạt cân bằng hấp phụ, pH dung dịch, liều lượng chất hấp phụ, nồng độ ban đầu của MO, cùng với các mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ. Cụ thể, thời gian đạt cân bằng được khảo sát trong khoảng từ 15 đến 150 phút, với điều kiện hấp phụ tại pH = 3, sử dụng 0,04 g vật liệu trong 100 mL dung dịch MO có nồng độ 80 mg/L. Ảnh hưởng của pH được đánh giá trong khoảng từ 2 đến 7; liều lượng vật liệu hấp phụ thay đổi từ 0,02 đến 0,06 g; nồng độ ban đầu của MO dao động từ 60 đến 100 mg/L.

Hiệu suất hấp phụ $H\%$ và dung lượng hấp phụ q_t (mg/g) tại thời điểm t được tính theo công thức (1) và (2). Dung lượng hấp phụ tại cân bằng q_e (mg/g), tính theo phương trình 3.

$$H\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

trong đó C_0 (mg/L) là nồng độ của Cu $^{2+}$ ban đầu; C_t, C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ của Cu $^{2+}$ tại thời điểm t (phút), và tại cân bằng; V (L) là thể tích dung dịch Cu $^{2+}$; m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Điều chế vật liệu hấp phụ BC-CuO

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ CuSO $_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nồng độ dung dịch CuSO $_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và điều kiện thủy nhiệt đóng vai trò then chốt trong việc hình thành lớp CuO trên bề mặt biochar, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả hấp phụ của vật liệu. Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ CuSO $_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5,00 g bột hạt nhãn được trộn với 50 mL dung dịch CuSO $_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ có nồng độ từ 240 đến 340 mg/L, điều chỉnh pH=10 bằng dung dịch NaOH, khuấy từ trong 30 phút. Hỗn hợp thu được chuyển vào bình Teflon và đem thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được lọc qua giấy lọc

110 μm , rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH trung tính và sấy khô ở 80°C trong 12 giờ để thu được các vật liệu hấp phụ. Kết quả hấp phụ của các vật liệu điều chế được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của khối lượng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ đến dung lượng hấp phụ MO

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	Nồng độ cân bằng C_e (MO) (mg/L)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
0	60,81	47,98	23,99
240	15,47	161,33	80,66
260	8,25	179,38	89,69
280	4,12	189,70	94,85
300	6,95	182,63	91,31
320	8,87	177,83	88,91
340	10,89	172,78	86,39

Kết quả cho thấy nguyên liệu thô (biochar từ bột hạt nhãn) có dung lượng hấp phụ thấp nhất. Khi nồng độ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tăng từ 240 mg/L đến 280 mg/L, dung lượng hấp phụ MO tăng dần và đạt giá trị cực đại 189,70 mg/g. Tuy nhiên, ở nồng độ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ từ 320-340 mg/L, hiệu suất hấp phụ bắt đầu giảm. Nguyên nhân có thể do sự hình thành lớp CuO quá dày làm bít kín các lỗ xốp, giảm diện tích bề mặt hiệu dụng và khả năng khuếch tán của phân tử MO vào vật liệu. Do đó, nồng độ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ở mức 280 mg/L được xác định là điều kiện tối ưu cho quá trình biến tính.

3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Các vật liệu BC-CuO được tổng hợp với cùng điều kiện phản ứng nhưng thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt trong khoảng từ 140°C đến 200°C trong 12 giờ nhằm đánh giá ảnh hưởng của yếu tố này đến hiệu suất hấp phụ. Kết quả dung lượng hấp phụ MO của các mẫu được trình bày trong Bảng 2.

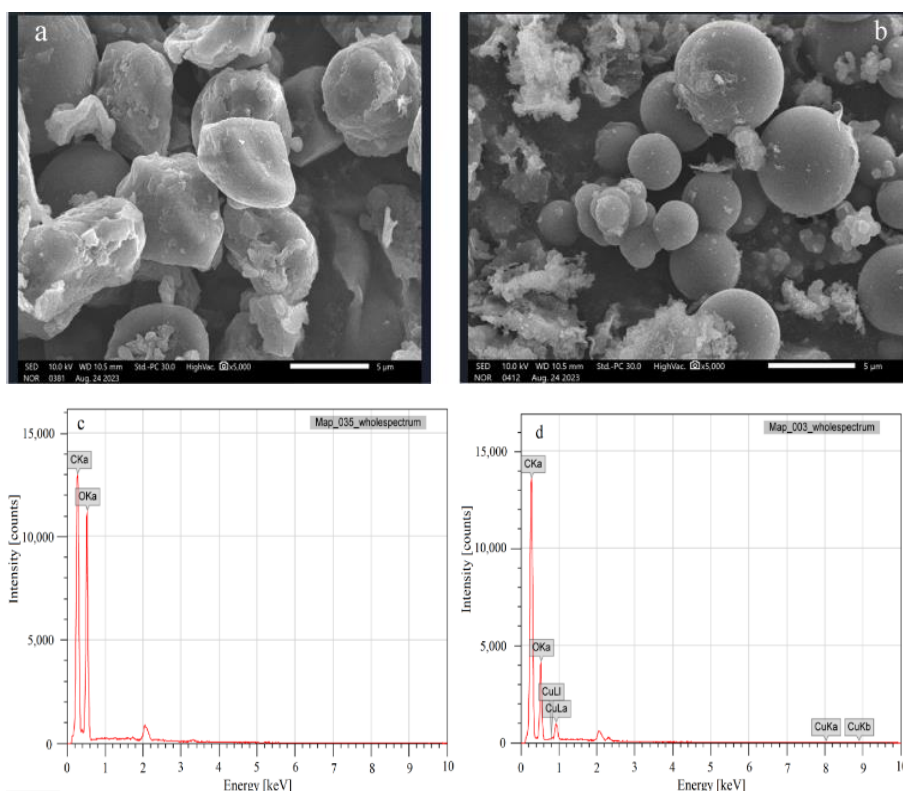
Bảng 2. Dung lượng hấp phụ MO trên các vật liệu BC-CuO với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau

Nhiệt độ thủy nhiệt ($^{\circ}\text{C}$)	Nồng độ C_o (MO), mg/L	Nồng độ C_e (MO), mg/L	Dung lượng hấp phụ (mg/g)
140	80,0	21,12	147,19
160	80,0	10,56	173,60
180	80,0	4,12	189,70
200	80,0	6,22	184,45

Từ kết quả Bảng 2, khi tăng nhiệt độ từ 140°C đến 180°C dung lượng hấp phụ tăng từ 147,19 mg/g lên giá trị cực đại 189,70 mg/g. Tuy nhiên, ở 200°C, dung lượng hấp phụ giảm nhẹ còn 184,45 mg/g. Hiện tượng này có thể được giải thích do nhiệt độ cao hơn thúc đẩy quá trình kết tinh CuO, nhưng đồng thời làm tăng nguy cơ kết tụ hạt hoặc phá vỡ cấu trúc xốp của biochar, dẫn đến giảm diện tích bề mặt hiệu dụng. Như vậy, điều kiện thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ, sử dụng 5,00 gam bột hạt nhãn và 50 mL dung dịch CuSO₄.5H₂O 280 mg/L, điều chỉnh pH = 10, được xác định là tối ưu cho quá trình tổng hợp vật liệu BC-CuO với hiệu suất hấp phụ cao.

3.2. Kết quả về đánh giá một số đặc tính của vật liệu

Ảnh SEM của mẫu bột hạt nhãn (Hình 1a) cho thấy bề mặt vật liệu thô có cấu trúc không đồng đều, các khối vật chất kết tụ lại với nhau, bề mặt gồ ghề và không liên tục. Điều này phản ánh đặc điểm điển hình của vật liệu sinh học chưa qua xử lý, với cấu trúc dạng khối và phân bố hạt không đều. Sau khi biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt với dung dịch CuSO₄.5H₂O và NaOH, ảnh SEM của mẫu BC-CuO (Hình 1b) cho thấy bề mặt vật liệu được bao phủ bởi các hạt hình cầu phân bố dày đặc, kích thước nano, được gán là các tinh thể CuO. Các hạt CuO này bám chắc lên bề mặt biochar, cho thấy quá trình hình thành CuO diễn ra hiệu quả trong điều kiện thủy nhiệt, đồng thời góp phần cải thiện diện tích bề mặt và tiềm năng hấp phụ của vật liệu.



Hình 1. Ảnh SEM của (a) bột hạt nhãn and (b) BC-CuO, và phổ EDX của (c) bột hạt nhãn and (d) BC-CuO.

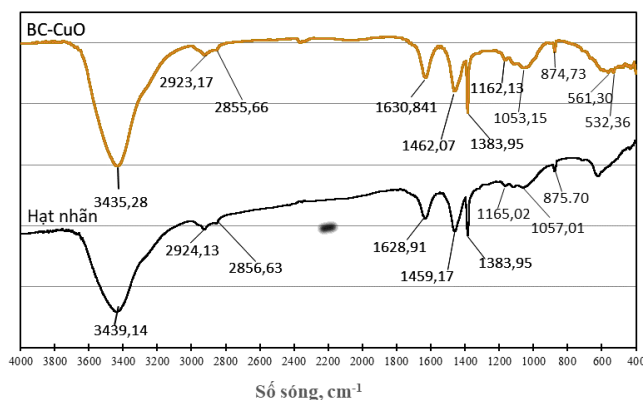
Phổ EDX của bột hạt nhãn (Hình 1c) cho thấy sự hiện diện chủ yếu của hai nguyên tố là carbon (C) và oxygen (O), phản ánh thành phần hữu cơ tự nhiên đặc trưng của nguyên liệu sinh học. Trong khi đó, phổ EDX của vật liệu BC-CuO (Hình 1d) xuất hiện thêm đỉnh phổ đặc trưng của nguyên tố copper (Cu), cho thấy sự hiện diện của các hạt CuO sau quá trình xử lý

thủy nhiệt với dung dịch $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và NaOH . Định lượng phổ EDX cho thấy hàm lượng carbon trong vật liệu sau xử lý tăng từ 49,88% lên 66,92%, trong khi nguyên tố Cu đạt 6,84%, xác nhận CuO đã được cố định trên nền biochar. Kết quả này phù hợp với các quan sát từ ảnh SEM cho thấy CuO được phân bố đều trên bề mặt vật liệu.

Sự phân bố các nhóm chức năng trên bề mặt chất hấp phụ đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng phổ FTIR (Hình 2). Phổ FT-IR của bột hạt nhân và vật liệu CuO /biochar (BC- CuO) cho thấy sự khác biệt rõ rệt về số lượng và vị trí các dải hấp thụ, phản ánh sự thay đổi trong cấu trúc hóa học sau quá trình xử lý. Ở mẫu hạt nhân, các dải hấp thụ xuất hiện tại khoảng $3439,14 \text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$), liên quan đến cellulose, hemicellulose và lignin có trong sinh khối. Các peak tại $2924,13 \text{ cm}^{-1}$ và $2856,63 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C-H (sp^3), trong khi peak tại $1628,91 \text{ cm}^{-1}$ cho dao động kéo giãn C=C trong vòng thơm. Ngoài ra, các đỉnh trong khoảng $1057,01$ là đặc trưng cho các liên kết C-O , peak $1462,07$ và $1459,17 \text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu dao động kéo giãn của nhóm CH_2 , peak $1383,96 \text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu dao động kéo giãn của nhóm CH_3 (Daffalla & cs., 2010).

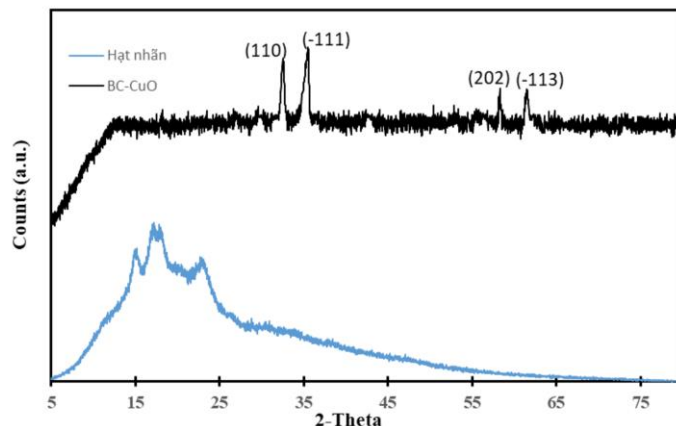
Sau khi biến tính, phổ FT-IR của vật liệu BC- CuO vẫn giữ một số dải đặc trưng ban đầu, tuy nhiên xuất hiện thêm các dải hấp thụ mới tại $561,30 \text{ cm}^{-1}$ và $532,36 \text{ cm}^{-1}$, được gán cho dao động kéo giãn đặc trưng của liên kết Cu-O , phù hợp với nghiên cứu trước đó (Varughese & cs., 2020). Sự xuất hiện của các dải này là bằng chứng rõ ràng cho thấy sự hình thành và hiện diện của pha CuO trên bề mặt biochar. Đồng thời, cường độ các dải hấp thụ liên quan đến $-\text{OH}$ và C-O có xu hướng giảm nhẹ, cho thấy khả năng các nhóm chức này đã tham gia phản ứng với ion Cu^{2+} trong quá trình xử lý thủy nhiệt.

Những thay đổi trong phổ FT-IR khẳng định rằng quá trình xử lý đã dẫn đến sự biến đổi hóa học trên bề mặt vật liệu, không chỉ tạo ra liên kết Cu-O mà còn làm giảm mật độ các nhóm hydroxyl tự do, từ đó ảnh hưởng tích cực đến khả năng hấp phụ thông qua các tương tác điện tích và phối tử với phân tử methyl orange.



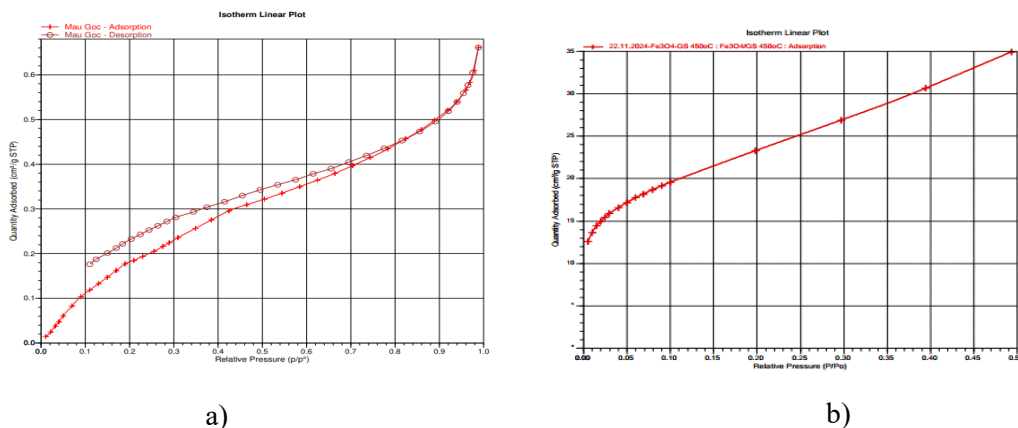
Hình 2. Giải đồ FT-IR của bột hạt nhân và BC- CuO

Các chất hấp phụ được phân tích thêm bằng XRD (Hình 3). Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu bột hạt nhân cho thấy một đỉnh nhiễu xạ rộng và có cường độ thấp xuất hiện tại khoảng góc $2\theta \approx 23^\circ$, đặc trưng cho cấu trúc carbon vô định hình. Bột hạt nhân sau khi biến tính (BC- CuO), phổ XRD xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ nét hơn tại các góc $2\theta \approx 32,49^\circ$, $35,49^\circ$, $58,30^\circ$ và $61,50^\circ$. Các đỉnh này tương ứng với các mặt phẳng (110), (-111), (202) và (-113) của pha CuO đơn tà (tenorite), phù hợp với dữ liệu chuẩn JCPDS của CuO (Allwar & cs., 2022).



Hình 3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của bột hạt nhân và BC-CuO

Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp N_2 (Hình 4) cho thấy diện tích bề mặt riêng (BET) (Bảng 3) của bột hạt nhân trước xử lý chỉ đạt $1,0208 \text{ m}^2/\text{g}$, thể hiện đặc trưng của vật liệu tự nhiên chưa qua hoạt hóa, với cấu trúc khối đặc và ít lỗ xốp. Bột hạt nhân sau khi biến tính (BC-CuO) có diện tích bề mặt và đường kính lỗ xốp trung bình tăng. Sự gia tăng này chứng tỏ rằng quá trình biến tính không chỉ tạo thành các hạt CuO trên bề mặt mà còn làm thay đổi đáng kể cấu trúc vi mô của vật liệu, mở rộng hệ thống mao quản và tăng số lượng vị trí hấp phụ tiềm năng. Tổng hợp các kết quả từ SEM, EDX, FT-IR, XRD và BET cho thấy vật liệu CuO/biochar được tổng hợp thành công với đặc tính cấu trúc, hình thái và hóa học phù hợp cho quá trình hấp phụ methyl orange trong nước.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ N_2 của a) bột hạt nhân và b) BC-CuO.

Bảng 3. Kết quả đo BET của bột hạt nhân và BC-CuO

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Thể tích lỗ xốp ($\cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$)	Đường kính lỗ xốp trung bình (nm)
Bột hạt	1,0208	1,076	5,383
BC-CuO	85,4853	34,827	22,203

3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu điều chế

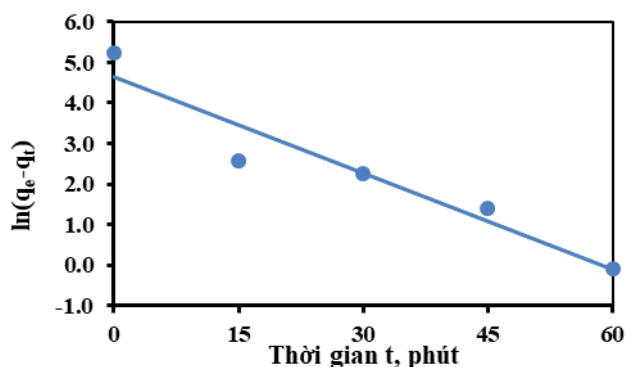
3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và động học hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian cho thấy quá trình hấp phụ methyl orange (MO) trên vật liệu CuO/biochar diễn ra nhanh trong 15 phút đầu, sau đó tốc độ hấp phụ chậm dần và đạt trạng thái cân bằng sau khoảng 90 phút (Bảng 4). Dung lượng hấp phụ cực đại tại thời điểm cân bằng đạt 189,70 mg/g với hiệu suất loại bỏ MO lên đến 94,85%. Sự hấp phụ nhanh ở giai đoạn đầu có thể được giải thích do sự sẵn có của nhiều vị trí hấp phụ trống trên bề mặt vật liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử MO tiếp cận và bám lên bề mặt. Khi quá trình tiếp diễn, các vị trí này dần bị lấp đầy, làm giảm số lượng tâm hoạt động còn lại, đồng thời hiện tượng bão hòa lực hút tĩnh điện cũng có thể làm chậm quá trình hấp phụ.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng hấp phụ MO.

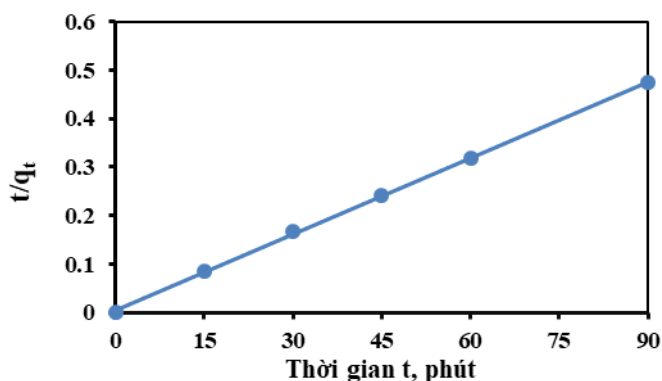
Thời gian (phút)	C_t (mg/L)	Dung lượng hấp phụ (q_t , mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
0	0	0	0
15	9,32	176,70	88,35
30	7,88	180,30	90,15
45	5,76	185,60	92,80
60	4,48	188,80	94,40
90	4,12	189,70	94,85
120	4,19	189,53	94,76
150	4,25	189,38	94,69

Để làm rõ cơ chế hấp phụ, các mô hình động học đã được áp dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm. Kết quả cho thấy mô hình động học biểu kiến bậc hai mô tả quá trình hấp phụ tốt hơn ($R^2 = 0,999$) so với mô hình động học giả bậc nhất ($R^2 = 0,917$) (Bảng 5). Giá trị q_e tính toán theo mô hình bậc hai (192,31 mg/g) gần với giá trị thực nghiệm (189,70 mg/g), cho thấy độ phù hợp cao.



Hình 5. Sự phụ thuộc của $\ln(q_e - q_t)$ vào t theo phương trình biểu kiến bậc 1

Sự phù hợp của mô hình động học biểu kiến bậc hai cho thấy quá trình hấp phụ MO lên vật liệu BC-CuO chủ yếu tuân theo cơ chế hấp phụ hóa học, liên quan đến tương tác giữa các nhóm chức hoạt động trên bề mặt với phân tử thuốc nhuộm, chẳng hạn như hình thành liên kết phối trí hoặc trao đổi electron (Foo & cs., 2010; Xue & cs., 2016). Điều này phù hợp với đặc điểm của vật liệu sau biến tính, có chứa các tâm Cu^{2+} hoạt động bề mặt và diện tích bề mặt lớn sau xử lý.



Hình 6. Sự phụ thuộc của t/q_t vào thời gian t theo phương trình biểu kiến bậc 2

Bảng 5. Các thông số động học theo các phương trình biểu kiến khi hấp phụ MO

Phương trình	Số liệu của phương trình	R^2	$q_e (m)$ (mg/g)	K
Bậc 1	$y = -0,079x + 4,6425$	0,917	103,80	0,079
Bậc 2	$y = 0.0052x + 0.0048$	0,999	192,31	0,00563

3.3.2. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ lên khả năng hấp phụ MO

Trong nghiên cứu này, khối lượng vật liệu BC-CuO được khảo sát trong khoảng 0,02–0,06 g để hấp phụ 100 mL dung dịch Methyl Orange (MO) có nồng độ 80 mg/L tại pH = 3, kết quả được trình bày ở Bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của lượng BC-CuO lên khả năng hấp phụ MO

Lượng chất hấp phụ (mg)	Nồng độ cân bằng C_e (mg/L)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
0,02	20,92	295,40	73,85
0,03	10,45	231,83	86,94
0,04	4,12	189,70	94,85
0,05	3,81	152,38	95,24
0,06	3,41	127,65	95,74

Từ kết quả Bảng 6 cho thấy, khi tăng lượng chất hấp phụ, hiệu suất loại bỏ MO tăng đáng kể, từ 73,85% (0,02 g) lên 95,74% (0,06g) (Bảng 6). Điều này được lý giải là do sự gia

tăng số lượng vị trí hấp phụ hoạt động trên bề mặt vật liệu, giúp bắt giữ nhiều phân tử MO hơn. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ riêng (q_e , mg/g) lại có xu hướng giảm khi lượng chất hấp phụ tăng. Cụ thể, q_e giảm từ 295,40 mg/g (0,02 g) xuống còn 127,65 mg/g (0,06 g). Nguyên nhân có thể là do hiện tượng kết tụ hạt hấp phụ khi sử dụng với khối lượng lớn, dẫn đến giảm diện tích bề mặt hiệu dụng. Ngoài ra, sự chồng lấp các vị trí hấp phụ và cạnh tranh hấp phụ cũng có thể làm giảm hiệu suất hấp phụ tính theo đơn vị khối lượng vật liệu.

Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó, trong đó cũng ghi nhận sự suy giảm dung lượng hấp phụ riêng khi lượng chất hấp phụ vượt quá mức tối ưu (Chaukura & cs., 2017; Salahshour & cs., 2021). Do đó, việc lựa chọn lượng vật liệu thích hợp là rất quan trọng nhằm đảm bảo hiệu quả hấp phụ cao.

3.3.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch MO

pH là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ, vì nó tác động trực tiếp đến trạng thái ion hóa của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất loại bỏ MO cao nhất đạt 95,15% tại pH = 2, sau đó giảm dần khi pH tăng lên (Bảng 7). Dung lượng hấp phụ cao nhất cũng được ghi nhận tại pH = 2 với 190,30 mg/g, trong khi ở pH = 6 dung lượng này giảm còn 157,78 mg/g.

Bảng 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MO trên BC-CuO

pH	Nồng độ cân bằng (C_e , mg/L)	Dung lượng hấp phụ (q_e , mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
2	3,88	190,30	95,15
3	4,12	189,70	94,85
4	6,47	183,83	91,91
5	10,12	174,70	87,35
6	16,89	157,78	78,89

Methyl orange là thuốc nhuộm anion, mang điện tích âm trong dung dịch. Ở môi trường có tính axit (pH thấp), bề mặt của vật liệu hấp phụ CuO/biochar bị proton hóa mạnh, dẫn đến hình thành nhiều điện tích dương trên bề mặt. Lực hút tĩnh điện giữa bề mặt tích điện dương và các phân tử thuốc nhuộm anion sẽ được tăng cường, từ đó thúc đẩy quá trình hấp phụ. Ngược lại, khi pH tăng (môi trường kiềm), sự proton hóa bề mặt giảm, bề mặt vật liệu có xu hướng tích điện âm, làm tăng lực đẩy tĩnh điện giữa chất hấp phụ và MO. Đồng thời, ion OH^- dư thừa trong môi trường kiềm cũng cạnh tranh với MO tại các vị trí hấp phụ, khiến hiệu suất loại bỏ giảm rõ rệt (Wang & cs., 2023).

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả hấp phụ MO trên vật liệu BC-CuO phụ thuộc mạnh vào pH của dung dịch. Hiệu quả hấp phụ MO đạt cao nhất tại pH = 2, tuy nhiên pH = 3 vẫn cho hiệu suất tương đương (94,85%) với dung lượng hấp phụ 189,70 mg/g. Do đó, pH = 3 được chọn là điều kiện tối ưu, đảm bảo hiệu quả cao và phù hợp hơn cho ứng dụng thực tiễn.

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch MO

Kết quả khảo sát cho thấy khi tăng nồng độ ban đầu của dung dịch methyl orange từ 60 mg/L lên 100 mg/L, dung lượng hấp phụ của vật liệu CuO/biochar tăng từ 148,48 mg/g lên

221,23 mg/g (Bảng 8). Sự gia tăng này phản ánh rằng khi nồng độ chất bị hấp phụ tăng, số lượng phân tử MO tiếp cận bề mặt chất hấp phụ cũng tăng lên, làm tăng lực thúc đẩy khuếch tán từ dung dịch đến các tâm hấp phụ, nhờ đó nâng cao dung lượng hấp phụ.

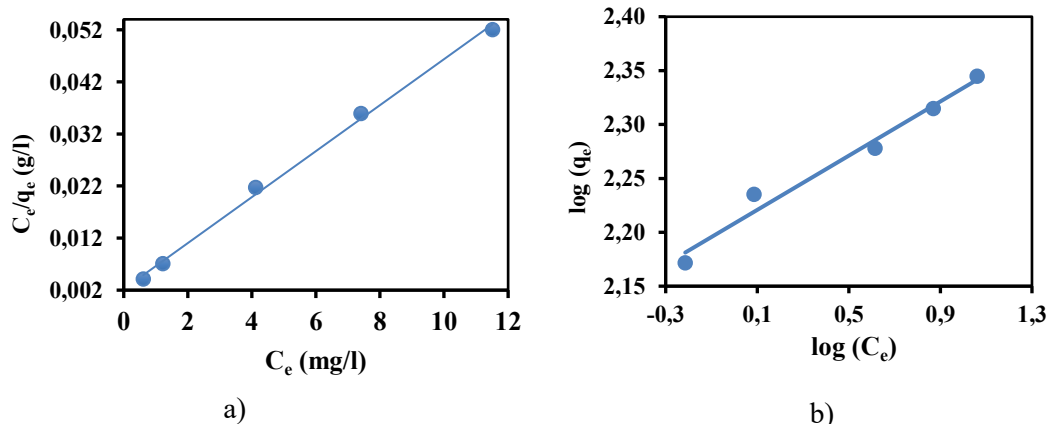
Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ lại có xu hướng giảm nhẹ khi nồng độ MO tăng, cụ thể từ 98,98% (ở 60 mg/L) giảm còn 88,49% (ở 100 mg/L). Hiện tượng này có thể được giải thích do số lượng vị trí hấp phụ hoạt động trên bề mặt vật liệu có giới hạn. Khi nồng độ MO quá cao, các vị trí hấp phụ dần bị bão hòa, không đủ để hấp phụ hết toàn bộ lượng chất ô nhiễm có trong dung dịch, dẫn đến giảm hiệu suất loại bỏ.

Bảng 8. Ảnh hưởng của nồng độ MO đến khả năng hấp phụ trên BC-CuO

Nồng độ MO (mg/L)	Nồng độ cân bằng C_e (mg/L)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất hấp phụ (%)
60	0,61	148,48	98,98
70	1,22	171,95	98,26
80	4,12	189,70	94,85
90	7,41	206,48	91,77
100	11,51	221,23	88,49

3.3.5. Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ biểu diễn mối quan hệ giữa nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch và dung lượng hấp phụ trên vật liệu. Trong nghiên cứu này, các mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đã được áp dụng để mô tả cân bằng hấp phụ (Hình 7). Kết quả phân tích cho thấy mô hình Langmuir phù hợp với dữ liệu thực nghiệm tốt hơn, với hệ số tương quan $R^2 = 0,9972$, cao hơn so với mô hình Freundlich ($R^2 = 0,9767$). Mô hình Langmuir giả định sự hấp phụ đơn lớp trên bề mặt đồng nhất, trong khi mô hình Freundlich mô tả sự hấp phụ đa lớp trên bề mặt không đồng nhất (Fu & cs., 2015). Dung lượng hấp phụ cực đại (q_m) thu được từ mô hình Langmuir đạt 227,27 mg/g, cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ mạnh đối với MO. Ngoài ra, hệ số không đồng nhất (n_f) lớn hơn 1 cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra theo cơ chế hấp phụ vật lý (Martins & cs., 2015). Tuy nhiên, mức độ phù hợp thấp hơn của mô hình Freundlich cũng cho thấy quá trình hấp phụ chủ yếu diễn ra theo cơ chế đơn lớp.



Hình 7. Đẳng nhiệt hấp phụ MO trên vật liệu BC-CuO theo phương trình Langmuir (a) và theo phương trình Freundlich (b)

Sự phù hợp cao với mô hình Langmuir, cùng với dữ liệu động học hấp phụ bậc hai, cho thấy quá trình hấp phụ MO lên vật liệu CuO/biochar không chỉ diễn ra tại các vị trí hấp phụ đặc hiệu mà còn có sự tham gia của các tương tác hóa học giữa các nhóm chức trên bề mặt vật liệu và phân tử chất màu.

Bảng 9. Các thông số hấp phụ MO trên vật liệu BC-CuO theo mô hình Langmuir và Freundlich

Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
$y = 0.0044x + 0.0022$	$y = 0.1258x + 2.2082$
$R^2 = 0,9972;$	$R^2 = 0,9767;$
$q_m = 227,27 \text{ (mg/g)}$	$n_F = 7,947$
$K_L = 6,21.10^{-3}$	$K_F = 161,51$

Theo mô hình Langmuir (Bảng 9), dung lượng hấp phụ tối đa của MO trên vật liệu đạt 227,27 mg/g ở 30 °C. Trong các nghiên cứu trước, khả năng hấp phụ MO trên một số chất hấp phụ từ sinh khối thực vật hoạt hóa cũng đã được khảo sát. Cụ thể, sinh khối cành Goji sau khi nhiệt phân và hoạt hóa bằng KOH cho dung lượng hấp phụ đơn lớp tối đa đạt 769 mg/g (Guan & cs., 2023). Lá dừa thô và lá dừa biến tính bằng chất hoạt động bề mặt cho thấy dung lượng hấp phụ đơn lớp tối đa đối với lần lượt là 47,6 mg/g (Kamaru & cs., 2016). Than sinh học từ lá cây chà là đạt dung lượng hấp phụ tối đa 163,132 mg/g (Zubair & cs., 2020). So sánh với các kết quả này, CuO/biochar từ hạt nhãn thể hiện dung lượng hấp phụ cao hơn nhiều loại biochar khác được báo cáo trước đây, khẳng định tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước ô nhiễm phẩm nhuộm.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu hấp phụ CuO/biochar từ hạt nhãn bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả phân tích bằng các kỹ thuật SEM, EDX, XRD, FT-IR và BET xác nhận sự hình thành lớp CuO phân bố đều trên bề mặt biochar, góp phần làm tăng đáng kể diện tích bề mặt và cấu trúc xốp của vật liệu. Khảo sát quá trình hấp phụ cho thấy vật liệu CuO/biochar có hiệu suất loại bỏ methyl orange cao, đạt dung lượng hấp phụ cực đại 227,27 mg/g tại pH = 3 và thời gian cân bằng 90 phút. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir và động học giả bậc hai, cho thấy cơ chế hấp phụ chủ yếu là hóa học. Với nguồn nguyên liệu rẻ tiền, quy trình điều chế đơn giản và hiệu quả xử lý cao, vật liệu CuO/biochar từ hạt nhãn cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước ô nhiễm chứa phẩm nhuộm anion.

Tài liệu tham khảo

- Allwar, A., Ahdiaty, R., & Doong, R. (2022). Magnetic Fe₃O₄-CuO/biochar nanocomposite for adsorption of inorganic anions from aqueous solution. *Rasayan Journal of Chemistry*, 15(4), 2466–2476. <http://doi.org/10.31788/RJC.2022.1547063>
- Chaukura, N., Murimba, E. C., & Gwenzi, W. (2017). Synthesis, characterisation and methyl orange adsorption capacity of ferric oxide-biochar nanocomposites derived from pulp and paper sludge. *Applied Water Science*, 7, 2175–2186. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0392-5>

- Daffalla, S. B., Mukhtar, H., & Shaharun, M. S. (2010). Characterization of adsorbent developed from rice husk: Effect of surface functional group on phenol adsorption. *Journal of Applied Sciences*, 10, 1060–1067. <https://doi.org/10.3923/jas.2010.1060.1067>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fu, Z., He, C., Li, H., Yan, C., Chen, L., Huang, J., & Liu, Y.-N. (2015). A novel hydrophilic–hydrophobic magnetic interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 279, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.146>
- Goncalves, S. P. C., Strauss, M., & Martinez, D. S. T. (2018). The positive fate of biochar addition to soil in the degradation of PHBV–silver nanoparticle composites. *Environmental Science & Technology*, 52, 13845–13853. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01524>
- Guan, J., Zhu, M., Zhou, J., Luo, L., Ferreira, L. F. R., Zhang, X., & Liu, J. (2023). Agricultural waste biochar after potassium hydroxide activation: Its adsorbent evaluation and potential mechanism. *Bioresource Technology*, 389, Article 129793. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129793>
- Kamaru, A. A., Sani, N. S. & Malek, N. A. N. N. (2016). Raw and surfactant-modified pineapple leaf as adsorbent for removal of methylene blue and methyl orange from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(40), 18836–18850. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1095122>
- Lee, D.-J., Cheng, Y.-L., Wong, R.-J., & Wang, X.-D. (2018). Adsorption removal of natural organic matters in waters using biochar. *Bioresource Technology*, 260, 413–416. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.016>
- Li, W., Liu, B., Wang, Z., Wang, K., Lan, Y., & Zhou, L. (2020). Efficient activation of peroxydisulfate (PDS) by rice straw biochar modified by copper oxide (RSBC-CuO) for the degradation of phenacetin (PNT). *Chemical Engineering Journal*, 395, 125094. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125094>
- Liu, S., Xu, W. H., Liu, Y. G., Tan, X. F., Zeng, G. M., Li, X., ... & Cai, X. X. (2017). Facile synthesis of Cu(II)-impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water. *Science of the Total Environment*, 592, 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.087>
- Liu, W.-J., Jiang, H., & Yu, H.-Q. (2015). Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material. *Chemical Reviews*, 115, 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A. S., Bandoch, G. F. G., Asefa, T., & Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2019). Biochar-supported nanomaterials for environmental applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78, 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.008>

- Salahshour, R., Shanbedi, M., & Esmacili, H. (2021). Methylene blue dye removal from aqueous media using activated carbon prepared by lotus leaves: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Acta Chimica Slovenica*, 68(2), 363–373. <https://doi.org/10.17344/acs.2020.6311>
- Tan, X. F., Liu, Y. G., Gu, Y. L., Xu, Y., Zeng, G. M., Hu, X. J., ... & Li, J. (2016). Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 212, 318–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093>
- Varughese, A., Kaur, R., & Singh, P. (2020). Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using *Psidium guajava* leaf extract. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 961(1), 012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/961/1/012011>
- Wang, S., Dou, J., Zhang, T., Li, S., & Chen, X. (2023). Selective adsorption of methyl orange and methylene blue by porous carbon material prepared from potassium citrate. *ACS Omega*, 8(38), 35024–35033. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04124>
- Wei, X., Wang, X., Gao, B., Zou, W., & Dong, L. (2020). Facile ball-milling synthesis of CuO/biochar nanocomposites for efficient removal of reactive red 120. *ACS Omega*, 5(11), 5748–5755. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03787>
- Xu, X., Zheng, Y., Gao, B., & Cao, X. (2019). N-doped biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of CO₂ and reactive red. *Chemical Engineering Journal*, 368, 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.165>
- Xue, H., Wang, X., Xu, Q., Dhaouadi, F., Sellaoui, L., Seliem, M. K., Ben Lamine, A., Belmabrouk, H., Bajahzar, A., Bonilla-Petriciolet, A., Li, Z., & Li, Q. (2022). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132801. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132801>
- Zhao, R., Li, X., Sun, B., Ji, H., & Wang, C. (2017). Diethylenetriamine-assisted synthesis of amino-rich hydrothermal carbon-coated electrospun polyacrylonitrile fiber adsorbents for the removal of Cr(VI) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.057>
- Zubair, M., Mu'azu, N. D., & Al-Harthi, M. A. (2020). Adsorption behavior and mechanism of methylene blue, crystal violet, eriochrome black T, and methyl orange dyes onto biochar-derived date palm fronds waste produced at different pyrolysis conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(6), 240. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04595-x>