

DOI: 10.22144/ctu.jvn.2022.039

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG LOẠI BỎ METHYLENE BLUE CỦA VẬT LIỆU HẤP PHỤ ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ TỪ MỤN DỪA BẰNG PHƯƠNG PHÁP HUMMERS CẢI TIẾN

Lương Huỳnh Vũ Thanh^{1*}, Cao Lưu Ngọc Hạnh¹, Đặng Huỳnh Giao¹, Trần Thị Bích Quyên¹, Lê Thị Ngọc Dung² và Phạm Thị Hồng Quyên²

¹Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

²Sinh viên K43, Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Lương Huỳnh Vũ Thanh (email: lhwthanh@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 18/09/2021

Ngày nhận bài sửa: 24/11/2021

Ngày duyệt đăng: 22/04/2022

Title:

Evaluation of methylene blue removal using an adsorbent synthesized from coir pith by modified Hummers method

Từ khóa:

Hấp phụ, methylene blue, mụn dừa, phương pháp Hummers cải tiến, vật liệu hấp phụ

Keywords:

Adsorbent, adsorption, coir pith, methylene blue, modified Hummers method

ABSTRACT

This study is to evaluate the removal ability of methylene blue dyes in water by utilizing adsorbent derived from coir pith with the modified Hummers method. The effective parameters of the synthesized process were investigated to find the optimum conditions. The chemical and physical properties of the adsorbent were characterized by thermogravimetric analysis, the specific surface area Brunauer–Emmett–Teller technique. The specific surface area of the adsorbent was 9.3 m²/g and its porous diameter was 6.96 nm. Adsorption yield of 99.82 ± 0.10% at MB initial concentration of 500 mg/L, pH 8, and temperature of 30 with contact time of 40 min proved the highly efficient adsorption ability of the adsorbent. The adsorption was well fitted to the Langmuir isotherm model at concentration of 10-50 mg/L while the Freundlich isotherm model was good at concentration of 50-500 mg/L.

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện nhằm đánh giá khả năng loại bỏ thuốc nhuộm methylene blue trong nước bằng vật liệu hấp phụ (VLHP) từ mụn dừa được chế tạo bằng phương pháp Hummers cải tiến. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu được tiến hành khảo sát nhằm tìm ra các điều kiện tối ưu. VLHP từ mụn dừa được phân tích hóa lý bằng phân tích nhiệt trọng lượng, diện tích bề mặt riêng. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu là 9,3 m²/g và đường kính mao quản của VLHP là 6,96 nm. Hiệu suất hấp phụ đạt 99,82 ± 0,10% ở nồng độ đầu của MB là 500 mg/L và pH 8 tại nhiệt độ 30°C trong vòng 40 phút đã cho thấy VLHP có khả năng xử lý chất màu MB rất tốt. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir ở khoảng nồng độ từ 10-50 mg/L, trong khi mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich lại phù hợp với khoảng nồng độ MB ban đầu 50-500 mg/L.

1. GIỚI THIỆU

Các nước trên thế giới nói chung cũng như Việt Nam nói riêng đang đứng trước một thách thức to lớn đó là vấn nạn ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô

niễm môi trường nước. Cùng với sự phát triển vượt bậc của nền công nghiệp, tình trạng này đã và đang gia tăng một cách báo động đến nguồn nước. Đồng thời, do đặc thù của nền công nghiệp mới phát triển

ở Việt Nam chưa có sự quy hoạch tổng thể dẫn đến trong quá trình hoạt động, nhiều nhà máy, bệnh viện, khu công nghiệp đã tiến hành thải nước thải xử lý chưa đạt yêu cầu ra môi trường (Tuyên, 2021). Có thể do nhiều nguyên nhân khác nhau như điều kiện kinh tế của xí nghiệp còn khó khăn, chi phí xử lý lớn và nền kỹ thuật còn hạn chế (Huy, 2012). Hầu hết nước thải của các nhà máy xí nghiệp thường rất độc hại, trong đó không thể không kể đến ngành công nghiệp dệt nhuộm; vì nước thải của ngành dệt nhuộm có độ kiềm cao ($\text{pH} = 8 - 11$) làm ăn mòn các công trình thoát nước và hệ thống xử lý nước thải. Bên cạnh đó, hàm lượng ô nhiễm chất hữu cơ cao trong nước thải dệt nhuộm ($\text{COD} = 620 - 4585 \text{ mg/L}$) (Bisschops & Spanjers, 2003) làm giảm oxy hòa tan trong nước dẫn đến gây hại đối với đời sống của các sinh vật thủy sinh. Đặc biệt, độ màu cao do lượng thuốc nhuộm dư đi vào nước thải gây màu cho dòng tiếp nhận. Các chất màu ức chế sự xâm nhập của ánh sáng mặt trời vào nước, do đó ảnh hưởng đến quá trình quang hợp của các loài thủy sinh, ảnh hưởng xấu tới cảnh quan. Một số thuốc nhuộm và các sản phẩm phân hủy của chúng có thể độc hại và gây ung thư. Tiếp xúc lâu dài với methylene blue (MB) có thể gây nôn mửa, tăng nhịp tim, sốt, tím tái, vàng da (Vadivelan & Kumar, 2005). Các kỹ thuật để loại bỏ MB trong nước thải bao gồm xử lý vi sinh (El-Naas et al., 2009), keo tụ (El-Gohary et al., 2009), oxy hóa khử (Gomes et al., 2008), công nghệ lọc màng (Dâas et al., 2010) và kết hợp thêm nhiều phương pháp khác (Wu et al., 2011). Các phương pháp trên có hiệu quả cao, tuy nhiên quá trình xử lý khá phức tạp và hiệu quả kinh tế không được tối ưu nên hạn chế trong ứng dụng thực tế. Chính vì vậy, hấp phụ tuy là một phương pháp truyền thống nhưng vẫn được sử dụng nhiều như một giải pháp thực tế và kinh tế để loại bỏ nước thải nhiễm phẩm nhuộm bởi tính đơn giản và hiệu quả cao cũng như linh hoạt và phù hợp đối với hầu hết quá trình xử lý nước thải thực tế hiện nay. Đã có nhiều công trình nghiên cứu về loại bỏ MB bằng phương pháp hấp phụ than hoạt tính chế tạo từ nhiều nguyên liệu khác nhau như bã mía (Suksabye et al., 2007), vỏ hạnh nhân (Thitame et al., 2016), thân tre (Tan et al., 2008), mụn dừa (Namasivayam et al., 1994; Namasivayam et al., 2004; Kavitha et al., 2007). Ở Việt Nam, ước tính mỗi năm thu hoạch từ 1,3 đến 1,4 tỷ trái dừa. Riêng Bến Tre vào năm 2006, mỗi ngày có hơn 1.000 tấn mụn dừa thải ra từ các cơ sở sản xuất chỉ xơ dừa. Tuy nhiên, do chưa có công nghệ xử lý bài bản hay nhu cầu sử dụng chưa cao nên các phụ phẩm này có thể gây ô nhiễm môi trường.

Dựa trên các nghiên cứu trước đây, hầu hết than hoạt tính chế tạo từ mụn dừa (CP) bằng nhiều phương pháp và sử dụng các tác nhân hoạt hóa khác nhau đều có khả năng hấp phụ lượng lớn MB với hiệu suất hấp phụ khá cao như nung mụn dừa 600°C , hoạt hóa với H_3PO_4 (Thitame et al., 2016), mụn dừa nung 700°C (Kavitha et al., 2007) và mụn dừa nung ở 600°C rồi hoạt hóa bằng NaOH (Sesuk et al., 2019). Đặc điểm chung của các phương pháp này là tốn nhiều năng lượng và thời gian để vừa than hóa và hoạt hóa mụn dừa. Chính vì thế trong nghiên cứu này, mụn dừa đã loại lignin được lựa chọn để chế tạo vật liệu hấp phụ (VLHP) bằng phương pháp Hummers mà không qua quá trình than hóa trước đó với mục đích tiết kiệm chi phí và thời gian chế tạo nhằm tăng hiệu quả kinh tế, hứa hẹn sẽ là một vật liệu mới đầy tiềm năng trong tương lai. Chính vì vậy, đó là một trong điểm nổi bật của nghiên cứu này.

Nghiên cứu này trình bày khả năng loại bỏ MB nhờ quá trình hấp phụ của VLHP được tổng hợp bằng phương Hummers để khảo sát về khả năng hấp phụ trong các điều kiện khác nhau như thời gian, khoảng pH và nồng độ ô nhiễm của MB. Nghiên cứu nhằm tìm kiếm giải pháp loại bỏ thuốc nhuộm MB với chi phí thấp, khả thi và thân thiện với môi trường.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu này là sodium hydroxide (NaOH, 96%), sulfuric acid (H_2SO_4 , 98%), phosphoric acid (H_3PO_4 , 85%), potassium permanganate (KMnO_4), hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%), hydrochloric acid (HCl, 36-38%), methanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%), methylene blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), potassium chloride (KCl) mua từ hóa chất Xilong, Trung Quốc.

Vật liệu mụn dừa được thu mua trên địa bàn quận Ninh Kiều (Cần Thơ), nước cất tại phòng thí nghiệm Công nghệ hóa học được sử dụng để làm dung môi hòa tan và rửa sản phẩm.

2.2. Chế tạo VLHP từ mụn dừa bằng phương pháp Hummers

Quy trình chế tạo VLHP được thực hiện theo phương pháp Hummers với sự cải tiến của Marcano (Marcano et al., 2010), nghiên cứu này không sử dụng NaNO_3 làm chất oxy hóa để tránh các ion Na^+ và NO_3^- dư, rất khó bị loại bỏ trong quá trình rửa cũng như tinh chế sản phẩm nhưng tăng chất oxy hóa KMnO_4 . Đồng thời, lượng H_3PO_4 được thêm vào để tăng tính acid cho môi trường, nâng hiệu suất

oxy hóa của KMnO_4 (Santamaría-Juárez et al., 2020). Việc sửa đổi này đã thành công trong việc tăng năng suất phản ứng và giảm các khí độc hại sinh ra từ phản ứng. Phương pháp trên đã nghiên cứu và luân phiên thay đổi từng cặp biến số để được quy trình điều chế VLHP từ CP mang lại hiệu suất hấp phụ trên 90%. Các hạt VLHP được tổng hợp từ phương pháp Hummers thông qua quá trình oxy hóa mụn dừa đã loại lignin bằng KMnO_4 trong môi trường acid là H_2SO_4 và H_3PO_4 .

Quy trình tổng hợp VLHP được trình bày cụ thể như sau: Đong H_2SO_4 98% và H_3PO_4 85% theo tỉ lệ thể tích 9:1 (mL/mL) trong cốc 1000 mL và khuấy 15 phút với tốc độ khuấy 300 vòng/phút để dung dịch acid đồng đều. Mụn dừa được cân và cho vào dung dịch acid trên, tiếp tục khuấy theo thời gian khảo sát [0,5 và 2] giờ, hạ nhiệt độ của hỗn hợp trên xuống 15-20°C bằng cách ngâm trong chậu đá và muối để ngăn chặn sự bùng nổ do sự tạo thành Mn_2O_7 từ phản ứng của KMnO_4 và H_2SO_4 ở nhiệt độ trên 55°C (Sorokina et al., 2005; Pei et al., 2018), đến khi đạt được nhiệt độ mong muốn thì cho từ từ KMnO_4 vào theo tỉ lệ khối lượng CP: KMnO_4 (g/g) khảo sát [1:6; 1:3; 1:1 và 1:0,5] lúc này hỗn hợp có màu nâu tím, đến khi cho toàn bộ KMnO_4 vào hỗn hợp thì lấy chậu đá ra và ổn định nhiệt ở 35°C giữ đến 2 giờ, nhận thấy hỗn hợp chuyển sang màu nâu sẫm. Sau đó, 400 mL nước cất đã làm lạnh được cho vào để giảm độ nhớt và tránh hiện tượng quá nhiệt và giữ trong 30 phút. Cuối cùng, 9 mL H_2O_2 30% được nhỏ từ từ vào để giúp loại bỏ các muối kim loại còn dư ra khỏi hỗn hợp một cách dễ dàng, lúc này dung dịch chuyển sang màu nâu vàng và để trong 30 phút. Cả quá trình thực hiện bằng máy khuấy cơ và duy trì tốc độ khuấy 450 vòng/phút. Kết thúc quá trình, hỗn hợp được đem ly tâm trong 10 phút với tốc độ là 4000 vòng/phút, phần dung dịch thu được đem đi rửa nhiều lần với nước cất, HCl và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ để loại bỏ các sản phẩm phụ. Sau mỗi bước rửa, dung dịch được ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 10 phút, sau cho dung dịch thu có pH trung tính và sấy ở 60°C bằng tủ sấy Memmert UF450 đến khối lượng không đổi. Chất rắn thu được sau quá trình sấy là VLHP (hay CP đã được oxy hóa) và được đem phân tích để xác định các tính chất hóa lý.

2.3. Thí nghiệm xác định khả năng hấp phụ MB của VLHP

Quá trình hấp phụ MB được khảo sát bằng cách sử dụng phương pháp luân phiên từng biến để xác định điều kiện tối ưu cho quá trình. Để tiến hành

khảo sát hấp phụ với 100 mL MB, 0,3g CP được sử dụng. Khảo sát yếu tố pH [4, 6, 8 và 10] bằng cách sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M, nồng độ chất bị hấp phụ thay đổi từ 10 đến 500 mg/L và trong thời gian 5 đến 100 phút ở nhiệt độ từ 30-70°C. Kết thúc thí nghiệm, 5 mL dung dịch được lấy ra khỏi mẫu. Nồng độ MB sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp đo UV-Vis sau khi được ly tâm nhiều lần để loại bỏ chất hấp phụ. Các thí nghiệm trên được lặp lại 3 lần để tăng độ tin cậy.

2.4. Tính toán và xử lý số liệu

Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g) và hiệu suất hấp phụ H (%) được tính theo công thức (Kastner et al., 2015; Pei et al., 2018):

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

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

Với q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ, C_0 (mg/L), C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ MB trước và sau khi hấp phụ, V (mL) là thể tích dung dịch hấp phụ, m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

2.4. Phương pháp phân tích

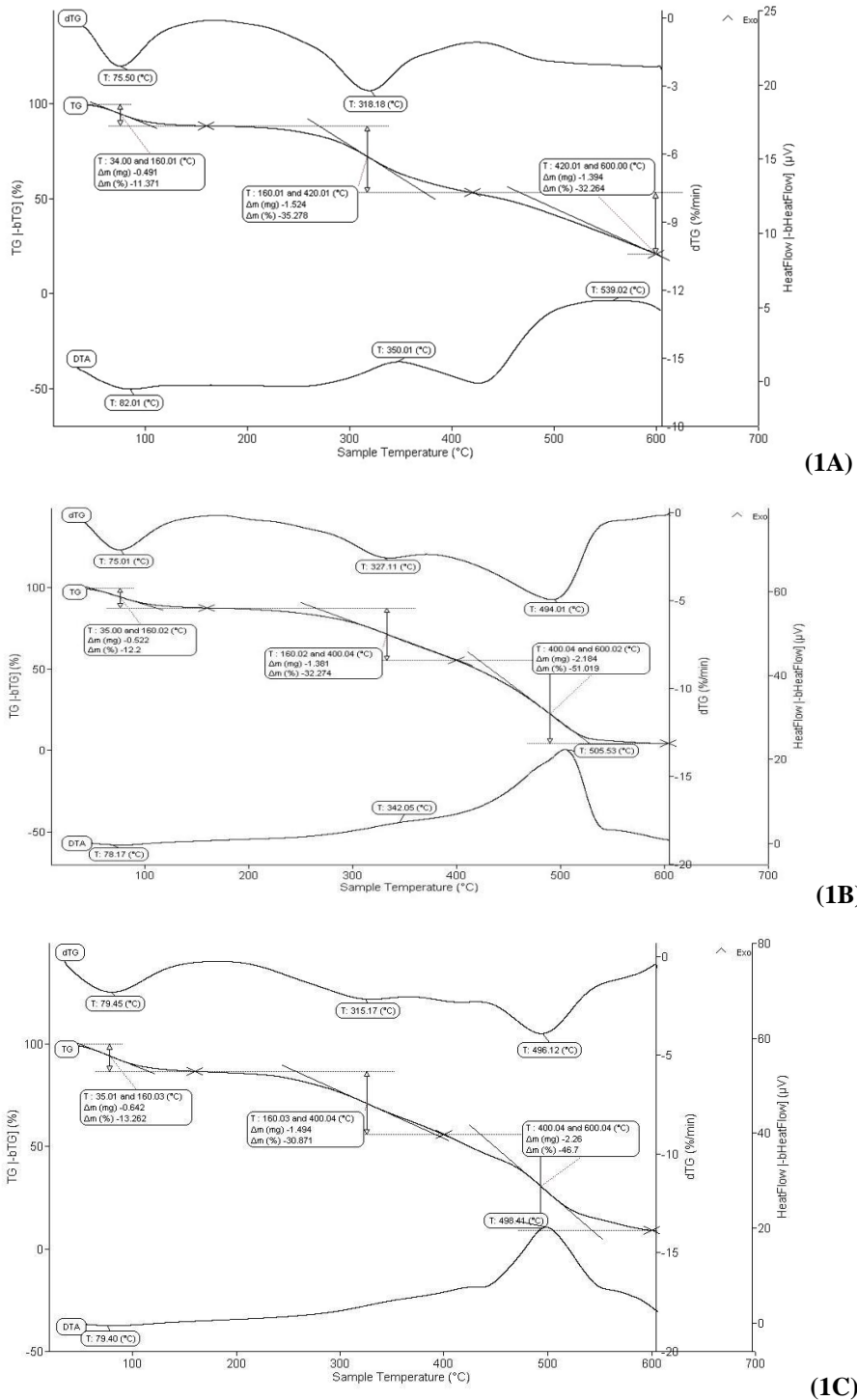
Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng được dùng để xác định phần trăm khối lượng mất đi của vật liệu nhằm đánh giá khả năng than hóa của phương pháp Hummers; diện tích bề mặt riêng được xác định qua phương pháp *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) (thiết bị Quantachrome NOVA 2200e). Ngoài ra, máy quang phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) dùng để xác định nồng độ dung dịch MB trước và sau khi hấp phụ bởi vật liệu (thiết bị Jenway 6850, Jenway – Anh).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá tính chất VLHP

3.1.1. Phân tích nhiệt trọng lượng của VLHP

Nhằm đánh giá khả năng than hóa CP của phương pháp Hummers cải tiến được sử dụng trong nghiên cứu này khi thay đổi lượng hỗn hợp acid và tỉ lệ CP: KMnO_4 và thời gian điều chế, phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng đã được sử dụng để xác định phần trăm khối lượng mất đi khi VLHP được đun nóng từ nhiệt độ phòng đến 600°C với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của 3 mẫu VLHP tương ứng 3 tỉ lệ khác nhau được trình bày ở Hình 1A, 1B và 1C.



Hình 1. Đường cong phân tích nhiệt trọng lượng của VLHP mẫu 01 (1A), 04 (1B) và 07 (1C) từ nhiệt độ phòng đến 600°C ở tốc độ 10°C/phút

Ở mẫu 01, các tỉ lệ khảo sát được tiến hành theo phương pháp Hummers đã được cải tiến bởi Marcano. Hình 1A cho thấy một mũi ở khoảng nhiệt

độ là 75°C, ứng với mũi này có 11,37% khối lượng mất đi. Đây là sự giảm khối lượng do độ ẩm của nước liên kết vật lý trên vật liệu. Khi nhiệt độ tăng

từ 160-600°C, tổng phần trăm khối lượng mất đi là 67,52%. Nguyên nhân là do các hợp chất hữu cơ bị phân hủy cũng như hiện tượng cắt chuỗi hoặc quá trình khử polymer và phá vỡ các liên kết C-O, C-C ở các vòng glucopyranose diễn ra, dẫn đến hình thành H₂O, CO và CO₂ (Sesuk et al., 2019).

Hai mẫu 04 và 07 có sự thay đổi về lượng acid, mụn dừa, cũng như KMnO₄. Kết quả TGA của mẫu 04 ở Hình 1B và mẫu 07 ở Hình 1C cho thấy rằng khi nhiệt độ tăng từ 35°C đến 160°C, phần trăm độ ẩm mất đi tăng lần lượt là 12,20% và 13,26%. Sự chênh lệch này là không đáng kể so với mẫu 01. Nhưng nếu tiếp tục tăng nhiệt độ lên 600°C thì tổng phần trăm khối lượng mất đi là 83,29% với mẫu 04 và 77,57% với mẫu 07. Ở khoảng nhiệt độ này, phần trăm giảm khối lượng của VLHP đã có sự chênh lệch khá rõ rệt giữa mẫu 04 và 07 so với mẫu 01. Từ đó có thể thấy rằng việc giảm thể tích acid và khối lượng KMnO₄ sẽ làm giảm đi khả năng than hóa CP trong phương pháp này.

Cả 3 mẫu đều có phần trăm khối lượng mất đi cao hơn trong báo cáo của Sesuk et al. (2019) với phần trăm khối lượng các hợp chất hữu cơ mất đi 42,58%. Kết quả trên cho thấy rằng phương pháp Hummers cải tiến chỉ than hóa được một phần bề mặt CP. Việc giảm thể tích acid, lượng KMnO₄ và thời gian hoạt hóa cũng làm ảnh hưởng hiệu suất

than hóa của mẫu. Tuy nhiên, sự giảm hiệu suất than hóa này không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu.

3.1.2. Diện tích bề mặt riêng của VLHP

Diện tích bề mặt là một trong những thông số quan trọng cần được đánh giá đối với các vật liệu xúc tác hấp phụ nói chung. Do đó, mẫu 07 được tiến hành đo diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp BET và Bảng 1 cho biết kết quả xác định diện tích bề mặt riêng của VLHP trong nghiên cứu này là 9,3 m²/g. Trong khi đó, diện tích bề mặt riêng của mụn dừa thô là khoảng 7,42 m²/g (Suksabye et al., 2007). Điều này khẳng định việc chế tạo VLHP từ mụn dừa đã loại lignin bằng phương pháp Hummers cải tiến chỉ than hóa một phần bề mặt của mụn dừa nên diện tích bề mặt của VLHP có tăng hơn so với nguyên liệu đầu nhưng chưa nhiều. Bên cạnh việc xác định diện tích bề mặt của VLHP thì độ rộng các lỗ xốp trong VLHP cũng có ý nghĩa quan trọng và góp phần cải thiện diện tích bề mặt, cũng như tính chọn lọc của VLHP. Trong nghiên cứu này, đường kính lỗ xốp của VLHP đo được là 6,96 nm. Với kích thước này, lỗ xốp trong VLHP được xem là mesopore (khoảng trung bình) nên có ý nghĩa quan trọng trong việc hấp phụ các phân tử có kích thước lớn như các chất hữu cơ bền hay các hợp chất màu.

Bảng 1. Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp, đường kính lỗ xốp

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	Diện tích bề mặt riêng đơn lớp (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Đường kính trung bình lỗ xốp (nm)
07	9,3	8,19	0,016	6,96

3.2. Chế tạo VLHP

3.2.1. Ảnh hưởng thời gian hoạt hóa CP đến hiệu suất hấp phụ

Kết quả khảo sát khả năng ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa CP đến hiệu suất hấp phụ lần lượt trình bày ở Bảng 2. Kết quả cho thấy khi tăng thời gian hoạt hóa từ 30 phút lên 2 giờ thì hiệu suất hấp phụ

tăng từ 96,70± 0,42% lên 98,26±0,11%. Do thời gian hoạt hóa đủ lâu để lượng acid ngấm vào sâu bên trong các hạt CP làm cho phần diện tích bề mặt hạt được hoạt hóa tăng lên, dẫn đến tăng hiệu quả của quá trình oxy hóa nên hiệu suất hấp phụ tăng. Sự chênh lệch về khối lượng VLHP giữa 2 mẫu là không đáng kể. Thời gian hoạt hóa được chọn là 2 giờ để khảo sát các yếu tố tiếp theo.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa CP đến hiệu suất hấp phụ

Mẫu	Thời gian hoạt hóa (giờ)	Tỉ lệ CP:KMnO ₄		Khối lượng VLHP thu được trên 1 g CP (g)	q _e (mg/g)	H (%)
		CP:KMnO ₄ (g)	H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ (mL)			
01	0,5	3:18	360:40	0,09	3,32 ± 0,02	96,70 ± 0,42
02	2			0,10	3,33 ± 0,01	98,26 ± 0,11

Quy trình chế tạo VLHP ở mẫu 01 được thực hiện theo phương pháp Hummers với sự cải tiến của Marcano cho hiệu suất loại bỏ cao (96,70± 0,42%), những hóa chất sử dụng trong quy trình tương đối

hiệu. Tính trên thực tế và áp dụng vào công nghiệp thì đây là mặt hạn chế rất lớn. Vì thế, phương pháp trên đã nghiên cứu và luân phiên thay đổi từng cấp biến số để được quy trình điều chế VLHP từ CP.

3.2.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ CP:KMnO₄ đến hiệu suất hấp phụ

Kết quả khảo sát khả năng ảnh hưởng của tỉ lệ CP:KMnO₄ đến hiệu suất hấp phụ lần lượt trình bày ở Bảng 3. Hiệu suất hấp phụ giảm dần từ mẫu 02 đến mẫu 05 nhưng không đáng kể chứng minh rằng 4 mẫu ở 4 tỉ lệ của CP:KMnO₄ không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất hấp phụ, tuy nhiên về mặt kinh tế cũng như hóa chất ở mẫu 05 tiết kiệm tối đa, nâng được khối lượng sản phẩm lên 240% so với mẫu 02. Bên cạnh đó, khi giảm lượng KMnO₄ xuống thành tỉ lệ 9:4,5 (CP:KMnO₄) thì hiệu suất hấp phụ giảm từ 98,26% xuống còn 83,76% (14,52%) so với mẫu 02. Điều này cho thấy lượng KMnO₄ thấp đã ảnh hưởng đến quá trình điều chế VLHP và từ đó dẫn đến giảm hiệu suất của quá trình hấp phụ MB.

Lượng acid và KMnO₄ được sử dụng để tạo ra 1 g VLHP được tính cho mẫu 02 và mẫu 05, kết quả được trình bày ở Bảng 4. Kết quả ở Bảng 4 cho thấy ở mẫu 05 lượng acid sử dụng chỉ bằng 13,88% so với lượng acid sử dụng ở mẫu 02. Bên cạnh đó, khối lượng KMnO₄ sử dụng cho mẫu 02 lại lớn hơn 14 lần so với khối lượng KMnO₄ sử dụng cho mẫu 05. Mặc dù hiệu suất hấp phụ MB của mẫu 05 có nhỏ hơn (2,54%) so với hiệu suất hấp phụ MB của mẫu 02, nhưng sự chênh lệch này là không đáng kể so với lượng hóa chất phải tiêu tốn để tạo ra 1 g mẫu 02. Vì lý do đó, mẫu 05 với tỉ lệ CP:KMnO₄ là 9:9 (g/g) được dùng để khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố tiếp theo.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ CP:KMnO₄ đến hiệu suất hấp phụ

Mẫu	Tỉ lệ CP:KMnO ₄ và tỉ lệ acid		Thời gian hoạt hóa (giờ)	Khối lượng VLHP thu được trên 1 g CP (g)		q _e (mg/g)	H (%)
	CP:KMnO ₄ (g)	H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ (mL)					
02	3:18		2	0,10	3,33 ± 0,01	98,26 ± 0,11	
03	3:9			0,18	3,33 ± 0,02	97,48 ± 0,26	
04	9:27	360:40		0,22	3,33 ± 0,01	97,07 ± 0,18	
05	9:9			0,24	3,32 ± 0,01	95,72 ± 0,11	
06	9:4,5			0,35	3,24 ± 0,03	83,76 ± 0,52	

Bảng 4. Hoá chất sử dụng để tạo ra 1 g VLHP khi cố định lượng acid sử dụng

Mẫu	Lượng acid sử dụng (mL)	KMnO ₄ (g)	H (%)
02	1333	60	98,26 ± 0,11
05	185	4,17	95,72 ± 0,11

3.2.3. Ảnh hưởng của lượng hỗn hợp acid sử dụng đến hiệu suất hấp phụ

Để tiết kiệm tối đa lượng hóa chất sử dụng và nâng cao hiệu quả kinh tế và tạo ra VLHP thân thiện môi trường. Từ quy trình mẫu 05, lượng hỗn hợp acid tiếp tục giảm xuống để khảo sát sự ảnh hưởng

của acid đến hiệu suất hấp phụ. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng hỗn hợp acid đối đến hiệu suất hấp phụ được trình bày ở Bảng 5. Khi lượng acid sử dụng giảm từ 400 mL xuống 200 mL thì hiệu suất giảm từ 95,72 ± 0,11% (mẫu 05) xuống còn 95,10 ± 0,57% (mẫu 07), sự thay đổi này được xem là không đáng kể, nhưng nếu tiếp tục giảm lượng acid sử dụng xuống đến 100 mL thì hiệu suất hấp phụ giảm chỉ còn 82,83 ± 0,52% (mẫu 08). Điều này có thể lý giải là do lượng acid sử dụng đã không đủ để than hoá mùn dừa và hoạt hoá bề mặt VLHP (Ip et al., 2008); từ đó có thể kết luận rằng lượng hỗn hợp acid sử dụng sẽ có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ MB của VLHP.

Bảng 5. Ảnh hưởng của lượng hỗn hợp acid (H₂SO₄:H₃PO₄) sử dụng đến hiệu suất hấp phụ

Mẫu	Tỉ lệ CP:KMnO ₄ và tỉ lệ acid		Thời gian hoạt hóa (giờ)	Khối lượng VLHP thu được trên 1 g CP (g)		q _e (mg/g)	H (%)
	H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ (mL)	CP:KMnO ₄ (g)					
05	360:40		2	0,24	3,32 ± 0,001	95,72 ± 0,11	
07	180:20	9 : 9		0,40	3,32 ± 0,003	95,10 ± 0,57	
08	90:10			0,33	3,23 ± 0,004	82,83 ± 0,52	

Bảng 6. Hoá chất sử dụng để tạo ra 1 g VLHP khi có tỉ lệ CP:KMnO₄ sử dụng

Mẫu	H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ (mL)	KMnO ₄ (g)	H (%)
05	185	4,17	95,72 ± 0,11
07	55,5	2,50	95,10 ± 0,57

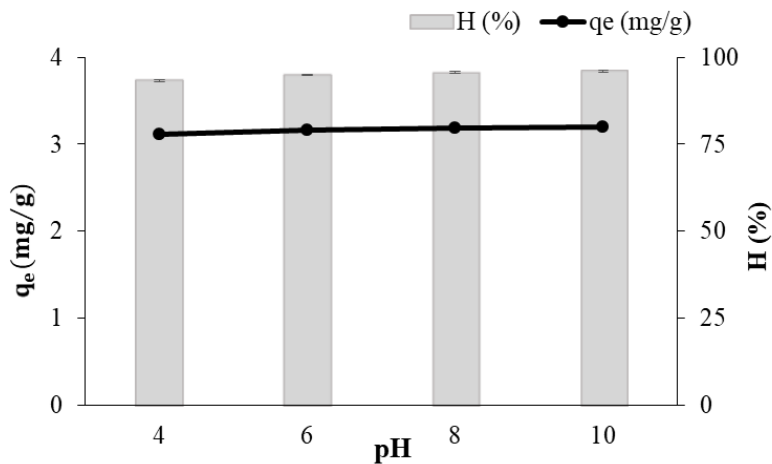
Do sự khác biệt về hiệu suất hấp phụ MB của 2 mẫu 05 và 07 chỉ là 0,62% nên để lựa chọn điều kiện tối ưu cho quá trình điều chế VLHP, lượng hóa chất sử dụng đã được tính trên căn bản 1 g VLHP. Kết quả trình bày ở Bảng 6 cho thấy rằng để tạo ra 1 g VLHP thì mẫu 07 chỉ sử dụng lượng KMnO₄ bằng 60% và lượng acid bằng 30% so với mẫu 05. Kết quả trên cho thấy sử dụng 55,5 mL hỗn hợp acid H₂SO₄ và H₃PO₄ theo tỉ lệ (9:1) và 2,50 g KMnO₄ sẽ thu được 1 gam VLHP có khả năng xử lý MB với

hiệu suất 95,10 ± 0,57%. Đó là điều kiện tối ưu được chọn để điều chế VLHP trong nghiên cứu này.

3.3. Quá trình xử lý MB bằng VLHP được điều chế bằng phương pháp Hummers cải tiến

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

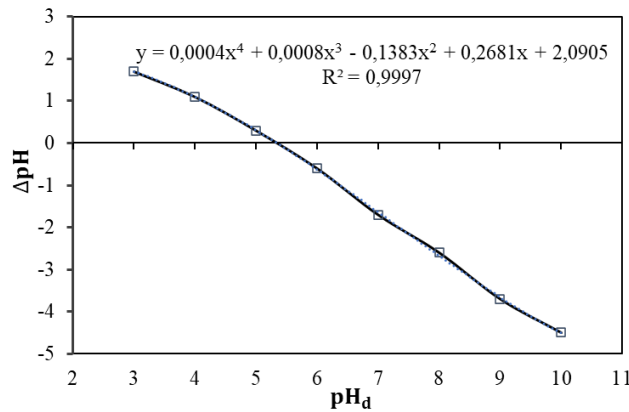
Sự hấp phụ thuốc nhuộm bị ảnh hưởng nhiều bởi pH dung dịch do tác động của nó lên điện tích bề mặt chất hấp phụ và mức độ ion hóa của các phân tử thuốc nhuộm (Qin et al., 2016). Vì vậy, việc sử dụng VLHP từ mụn dừa xử lý phẩm nhuộm MB trong nước đã được tiến hành khảo sát với các giá trị pH lần lượt 4, 6, 8 và 10. Kết quả ở Hình 2 cho thấy hiệu suất xử lý của MB của VLHP nhìn chung không có sự chênh lệch đáng kể giữa các giá trị pH khác nhau của dung dịch.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB

Khi độ pH tăng từ 4 đến 10, hiệu suất loại bỏ tăng, điều này có thể được giải thích là do tương tác tĩnh điện của các loại cation thuốc nhuộm với bề mặt tích điện âm của VLHP. Ở pH 4, mặc dù các vị trí bề mặt tích điện dương trên chất hấp phụ không thuận lợi cho sự hấp phụ của các cation thuốc nhuộm do lực đẩy tĩnh điện, nhưng khả năng loại bỏ thuốc nhuộm vẫn cao, với dung lượng và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 3,11 mg/g và 93,30 ± 0,19%. Khi độ pH tăng từ 4 đến 10 thì hiệu suất loại bỏ tăng thêm 2,70%, dung lượng hấp phụ tăng từ 3,11 lên 3,20 mg/g, điều này là không đáng kể có thể do nồng độ

H⁺ không cao nên xảy ra sự cạnh tranh giữa ion H⁺ và cation MB⁺ là rất ít. Từ đó có thể thấy rằng cơ chế chính của quá trình hấp phụ MB lên bề mặt của VLHP là do lực hút phân tử (Van der Waals) giữa chất màu MB và VLHP. Lực hút này là rất mạnh nên có thể cạnh tranh với proton và chiếm vị trí hấp phụ hoạt động trên VLHP ngay cả ở pH thấp (Yan et al., 2014). Kết quả cho thấy rằng sự hấp phụ MB lên VLHP được điều chế từ mụn dừa đã loại lignin bằng phương pháp Hummers cải tiến gần như không phụ thuộc vào pH trong phạm vi khảo sát.

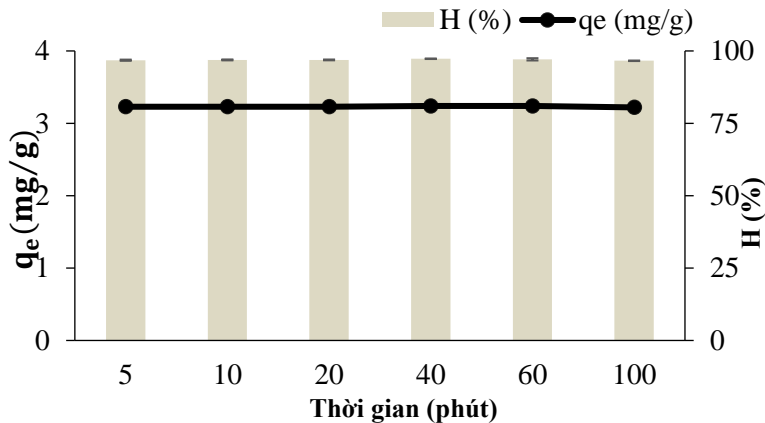


Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH theo pH_d

Hình 3 biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH theo pH_d và xác định được giá trị pH điểm đẳng điện (pH_{PZC}) của VLHP được chế tạo từ mụn dừa là 5,4, do đó pH của dung dịch chứa MB nên được điều chỉnh cao hơn 5,4 sẽ thuận tiện cho quá trình xử lý. Theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia, nước thải ngành công nghệ dệt may, giá trị pH tối đa cho phép nước thải dệt may được thải vào các nguồn nước được dùng cho mục

đích sinh hoạt từ 6,0-9,0 và pH từ 5,5-9,0 không dùng cho nước cung cấp mục đích sinh hoạt (QCVN, 2008). Vậy pH 8,0 là tối ưu cho quá trình loại bỏ MB, cũng như việc xả thải khi kết thúc quá trình loại bỏ.

3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB

Hình 4 biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB của VLHP chế tạo từ mụn dừa. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ lần lượt đạt 96,90±0,26% và 3,23 mg/g trong 5 phút đầu tiên. Khi tăng thời gian lên 40 phút, hiệu suất hầu như không thay đổi khi chỉ lệch 0,4% (từ 96,90±0,26% lên 97,30±0,12%) và dung lượng hấp phụ đạt 3,24 mg/g. Nếu tiếp tục tăng thời gian hấp phụ lên đến 100 phút thì có sự giảm nhẹ của hiệu suất và dung lượng hấp phụ xuống 96,60±0,21% và 3,22 mg/g. Nguyên nhân của việc hấp phụ nhanh (hiệu suất hấp phụ đạt 96,90±0,26% trong 5 phút) có thể là do đường kính lỗ xốp ở mức trung bình

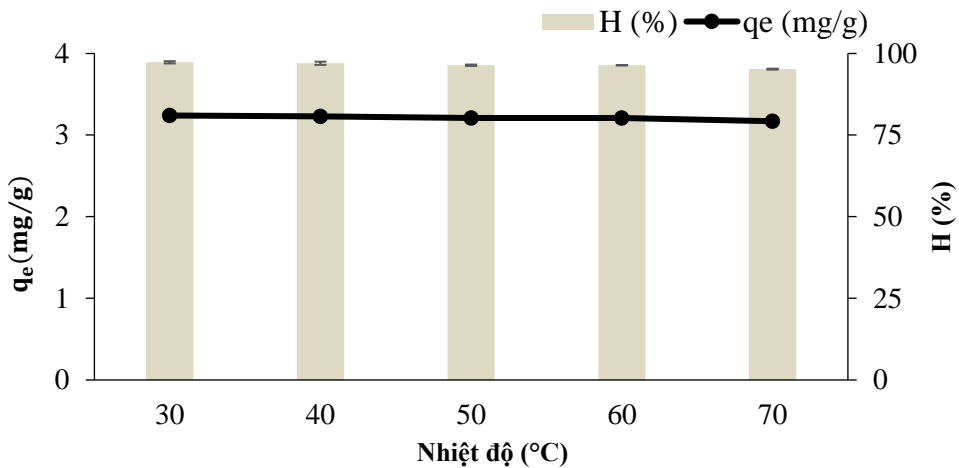
(micropores) nên rất thuận lợi cho việc hấp phụ các đại phân tử như MB (Nasrullah et al., 2018) và do quá trình than hóa chỉ diễn ra một phần bên ngoài của hạt mụn dừa nên thời gian hấp phụ đã không bị ảnh hưởng bởi giai đoạn khuếch tán của phân tử MB vào sâu bên trong các lỗ xốp như những loại VLHP có cấu trúc lỗ xốp cao. Bên cạnh đó, lực Van der Waals và lực hút tĩnh điện cũng góp một phần vào việc giữ các phân tử MB trên bề mặt VLHP. Điều này chứng minh rằng cấu trúc lỗ xốp không phải là nguyên nhân chủ yếu của quá trình hấp phụ MB trên bề mặt VLHP. Khả năng hấp phụ nhanh chóng là một trong những ưu điểm của VLHP này so với các

chất hấp phụ có nguồn gốc hydrocarbon khác. Để quá trình hấp phụ có thể ổn định khi khảo sát các yếu tố khác, thời gian tối ưu được chọn là 40 phút.

3.3.2. Ảnh hưởng nhiệt độ đến khả năng hấp phụ

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến quá trình hấp phụ. Việc tăng nhiệt độ là làm tăng tốc độ khuếch

tán của các phân tử chất hấp phụ qua lớp ranh giới bên ngoài và bên trong các lỗ xốp của chất hấp phụ, do độ nhớt của dung dịch giảm. Ngoài ra, thay đổi nhiệt độ sẽ làm thay đổi khả năng cân bằng của chất hấp phụ đối với một chất bị hấp phụ cụ thể (Al-Qodah, 2000; Doğan et al., 2004).



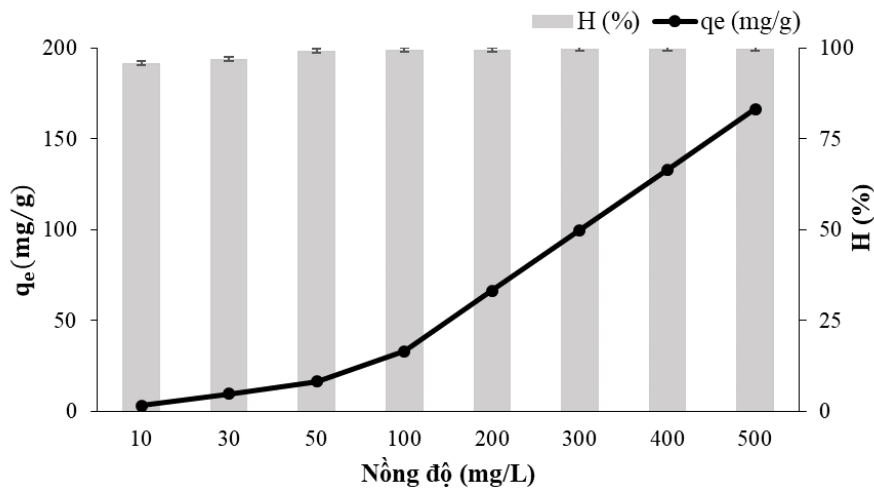
Hình 5. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB

Kết quả ở Hình 5 cho thấy khả năng hấp phụ của MB trên VLHP so với nhiệt độ. Khi tăng nhiệt độ từ 30 đến 70°C, khả năng hấp phụ giảm từ 3,24 đến 3,17 mg/g, hiệu suất hấp phụ giảm chậm (2,10%) từ 97,30 ± 0,12% xuống 95,20 ± 0,34%, điều này không đáng kể. Xu hướng tương tự đã được báo cáo bởi Chandra et al. (2007). Nguyên nhân có thể là do liên kết vật lý giữa các hợp chất hữu cơ (bao gồm cả thuốc nhuộm) và các vị trí hoạt động của chất hấp phụ yếu đi khi nhiệt độ tăng. Bên cạnh đó, độ tan của MB cũng tăng lên làm cho lực tương tác giữa chất tan và dung môi trở nên mạnh hơn chất tan và chất hấp phụ, do đó chất tan khó hấp phụ hơn (Tan et al., 2008).

Một điểm rất lý thú ở kết quả trên là tại nhiệt độ 70°C, hiệu suất hấp phụ đạt 95,20 ± 0,34%, kết quả này khá cao và nó cho thấy VLHP trong nghiên cứu này có khả năng hấp phụ được MB ngay cả trong môi trường nhiệt độ cao. Điều này cho phép vật liệu được ứng dụng mạnh mẽ hơn trong việc xử lý nước thải dệt nhuộm vì thông thường nước thải ngành dệt nhuộm có nhiệt độ cao nên cần phải lưu bể một thời gian dài trước khi tiến hành xử lý. Ở nhiệt độ 30°C thì hiệu suất hấp phụ đạt cao và nhiệt độ gần điều kiện thường nên được chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.3.3. Ảnh hưởng nồng độ MB ban đầu đến khả năng hấp phụ

Nồng độ MB ban đầu được khảo sát lần lượt ở các mức 10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 và 500 mg/L. Kết quả ở Hình 6 cho thấy rằng khi tăng nồng độ MB từ 10 mg/L đến 500 mg/L, hiệu suất hấp phụ tăng rất chậm từ 95,90 ± 0,29% lên 99,82 ± 0,10% (3,92%), nhưng dung lượng hấp phụ tăng nhanh và ổn định từ 3,20 lên 166,36 mg/g. Nguyên nhân được cho là nồng độ MB cao, sự gia tăng cường độ ion dẫn đến sự gia tăng khả năng hấp thu, ngoài ra khi nồng độ ban đầu tăng lên, động lực truyền khối sẽ trở nên lớn hơn, do đó dẫn đến sự hấp phụ MB cao (Yang et al., 2011). Ở nồng độ 500 mg/L, hiệu suất và dung lượng hấp phụ cao đạt 99,82 ± 0,10%, 166,36 mg/g và chưa tìm thấy điểm bão hòa giữa các lỗ xốp và cation MB. Điều này chứng tỏ VLHP chế tạo trong nghiên cứu này có khả năng hấp phụ MB rất tốt. Dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP đối với MB được khảo sát bằng cách tiếp tục cho hấp phụ nhiều lần ở nồng độ MB ban đầu là 500 mg/L đến khi bão hòa thì kết quả dung lượng hấp phụ cực đại đạt 455,89 mg/g. Kết quả này chỉ ra rằng khả năng ứng dụng loại bỏ MB ở quy mô công nghiệp của VLHP chế tạo từ mụn dừa đã loại lignin bằng phương pháp Hummers cải tiến là rất cao.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB

3.3.4. Các mô hình đẳng nhiệt xử lý

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt theo Langmuir và Freundlich ở nồng độ MB ban đầu 10-500 mg/L có hệ số hồi quy tuyến tính lần lượt là $R^2 = 0,3803$ và $R^2 = 0,8516$. Kết quả này cho thấy độ tương quan giữa kết quả thực nghiệm trong nghiên cứu này với cả hai mô hình là chưa cao; từ đó xây dựng thêm các mô hình Langmuir và Freundlich ở nồng độ MB ban đầu 10-50 mg/L và nồng độ MB ban đầu 50-500 mg/L.

Xét mô hình đẳng nhiệt Langmuir trong khoảng nồng độ từ 10-50 mg/L và 50-500 mg/L, kết quả trong Bảng 7 cho thấy độ tương quan R^2 ở khoảng nồng độ thấp từ 10-50 mg/L có giá trị là 0,9507, giá trị này cao hơn $R^2 = 0,8755$ trong khoảng nồng độ cao từ 50-500 mg/L. Nói cách khác, ở khoảng nồng độ thấp thì các phân tử MB phần lớn sẽ hấp phụ đơn lớp và hầu hết năng lượng liên kết giữa MB và tâm hấp phụ là như nhau.

Bảng 7. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt xử lý Langmuir và Freundlich cho quá trình xử lý MB với nồng độ ban đầu 10-500 mg/L

Đẳng nhiệt Langmuir		Đẳng nhiệt Freundlich	
Khoảng nồng độ MB từ 10-500 mg/L			
R^2	0,3803	R^2	0,8516
K_L (L/mg)	1,12	$1.n^{-1}$ (L/mg)	3,8276
q_{max} (mg/g)	7,86	K_F	229,98
Khoảng nồng độ MB từ 10-50 mg/L			
R^2	0,9507	R^2	0,8158
K_L (L/mg)	2,43	$1.n^{-1}$ (L/mg)	28,25
q_{max} (mg/g)	0,159	K_F	109,67
Khoảng nồng độ MB từ 50-500 mg/L			
R^2	0,8755	R^2	0,9652
K_L (L/mg)	0,95	$1.n^{-1}$ (L/mg)	2,7881
q_{max} (mg/g)	28,33	K_F	187,11

Tuy nhiên, nếu xét ở mô hình đẳng nhiệt Freundlich thì có sự khác biệt so với mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Cụ thể là hệ số tương quan R^2 ở khoảng nồng độ thấp từ 10-50 mg/L có giá trị là 0,8158, giá trị này thấp hơn $R^2 = 0,9652$ trong

khoảng nồng độ cao từ 50-500 mg/L. Điều này có thể hiểu là các phân tử MB phần lớn cũng được hấp phụ đơn lớp trên bề mặt VLHP và bắt đầu có sự khác biệt về năng lượng liên kết giữa MB và các tâm hấp phụ. Thêm vào đó, có khả năng là ở mức nồng độ

cao thì có một phần diện tích bề mặt VLHP đã xuất hiện hiện tượng hấp phụ đa lớp. Kết quả ở Bảng 7 cũng cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình hấp phụ Freundlich là 187,11 mg/g và kết quả này cũng gần với giá trị thực nghiệm là 166,36 mg/g.

3.3.5. Nhiệt động học

Bảng 8 trình bày kết quả của mô hình nhiệt động

học Van't Hoff và cho thấy giá trị âm của ΔH° (-

Bảng 8. Các thông số nhiệt động học Van't Hoff đối với sự hấp phụ MB trên VLHP

C ₀ (mg/L)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (J/mol)				
			303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
10	-11,89	-17,78	-6502,4	-6324,6	-6146,8	-5969	-5791,2

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, VLHP đã được điều chế từ mùn dừa bằng phương pháp Hummers cải tiến để loại bỏ phẩm nhuộm methylene blue một cách thành công. Hiệu suất loại bỏ cao lên đến 99,82± 0,10%, dung lượng hấp phụ q_e = 166,36 mg/g, tại pH = 8,0, nhiệt độ 30°C, thời gian hấp phụ 40 phút với khối lượng VLHP 0,3 g và nồng độ MB ban đầu là 500 mg/L. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir ở nồng độ ban đầu thấp từ 10-50 mg/L

11,89 kJ/mol) đã thể hiện bản chất tỏa nhiệt của quá trình hấp phụ. ΔG° chỉ ra tính tự phát bản chất của sự hấp phụ đối với MB ở 30, 40, 50, 60 và 70°C (Benhachem et al., 2019; Cardoso et al., 2011; Umpierrez et al., 2017). Giá trị âm của entropy trong quá trình hấp phụ (-17,78 J/mol.K) chỉ ra sự giảm tính xáo trộn tại bề mặt phân pha rắn/lỏng, dẫn đến tăng tính trật tự và ổn định của quá trình hấp phụ (Umpierrez et al., 2017).

và theo mô hình Freundlich ở nồng độ MB là 50-500 mg/L. Nghiên cứu này còn xác định được giá trị dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP là 455,89 mg/g, đây là cơ sở rất tốt để áp dụng VLHP được điều chế từ nguồn phụ phẩm mùn dừa vào việc loại bỏ chất màu hữu cơ từ nước thải ngành công nghiệp dệt nhuộm. VLHP sau quá trình hấp phụ phẩm màu hữu cơ từ nước thải ngành dệt nhuộm sẽ trở thành chất thải rắn độc hại, do đó cần có biện pháp quản lý và xử lý thích hợp với chất thải này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Al-Qodah, Z. (2000). Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research*, 34(17), 4295-4303. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00196-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00196-2)

Benhachem, F. Z., Attar, T., & Bouabdallah, F. (2019). Kinetic study of adsorption methylene blue dye from aqueous solutions using activated carbon. *Chemical Review and Letters*, 2(1), 33-39.

Bisschops, I. & Spanjers, H. (2003). Literature review on textile wastewater characterization. *Environmental Technology*, 24(11), 1399-1411. <https://doi.org/10.1080/09593330309385684>

Cardoso, N. F., Pinto, R. B., Lima, E. C., Calvete, T., Amavisca, C. V., Royer, B., Cunha, M. L., Fernandes, T. H. M., & Pinto, I. S. (2011). Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, 269(1-3), 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.047>

Chandra, T. C., Mirna, M. M., Sudaryanto, Y., & Ismajji, S. (2007). Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 127(1-3), 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.011>

Dâas, A., & Hamdaoui, O. (2010). Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 973-981. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.033>

Doğan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., & Özdemir, Y. (2004). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1-3), 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.003>

El-Gohary, F., & Tawfik, A. (2009). Decolorization and COD reduction of dispersed and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. *Desalination*, 249(3), 1159-1164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.05.010>

El-Naas, M. H., Al-Muhtaseb, S. A., & Makhoul, S. (2009). Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 720-725. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.059>

Gomes, H. T., Machado, B. F., Ribeiro, A., Moreira, I., Rosário, M., Silva, A. M. T., Figueiredo, J. L., & Faria, J. L. (2008). Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), 420-426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.070>

Ip, AWM., Barford, J. P., & McKay, G. (2008). Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons. *Bioresour*

- Technology*, 99, 8909-8916.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.076>
- Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98(1), 14-21.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.008>
- Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98(1), 14-21.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.008>
- Kastner, J.R., Mani, S., & Juneja, A. (2015). Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar. *Fuel Processing Technology*, 130, 31-37.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.038>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Namasivayam, C., & Kadirvelu, K. (1994). Coir pith, an agricultural waste by-product, for the treatment of dyeing wastewater. *Bioresource Technology*, 48(1), 79-81.
[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90141-4](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90141-4)
- Namasivayam, C., & Sangeetha, D. (2004). Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 359-365.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.015>
- Nasrullah, A., Bhat, A.H., Naeem, A., Isa, M.H., & Danish, M. (2018). High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1792-1799.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045>
- Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H. M., & Ren, W. (2018). Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Communications*, 9(1), 1-9.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
- QCVN. (2008). 13:2008/BTNMT Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia nước thải ngành công nghệ dệt may. Hà Nội.
- Qin, Y., Wang, L., Zhao, C., Chen, D., Ma, Y., & Yang, W. (2016). Ammonium-functionalized hollow polymer particles as a pH-responsive adsorbent for selective removal of acid dye. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(26), 16690-16698. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04199>
- Santamaría-Juárez, G., Gómez-Barojas, E., Quiroga-González, E., Sánchez-Mora, E., Quintana-Ruiz, M., & Santamaría-Juárez, J. D. (2020). Safer modified Hummers' method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield. *Materials Research Express*, 6(12), 125631.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4cbf>
- Sesuk, T., Tammawat, P., Jivaganont, P., Somton, K., Limthongkul, P., & Kobsiriphat, W. (2019). Activated carbon derived from coconut coir pith as high performance supercapacitor electrode material. *Journal of Energy Storage*, 25, 100910.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100910>
- Sorokina, N. E., Khaskov, M. A., Avdeev, V. V., & Nikol'skaya, I. V. (2005). Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO₄. *Russian Journal of General Chemistry*, 75(2), 162-168. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0191-4>
- Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., & Chayabutra, S. (2007). Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 637-644.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.018>
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 337-346.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.031>
- Thitame, P. V., & Shukla, S. R. (2016). Porosity development of activated carbons prepared from wild almond shells and coir pith using phosphoric acid. *Chemical Engineering Communications*, 203(6), 791-800.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1104503>
- Huy, T. Q. (2012). *Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ xơ dừa bằng phương pháp oxy hóa và ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải*. Luận án tiến sĩ, Đại học Dân lập Hải Phòng.
- Tuyên, T. N. (2021 March 25). *Một số vấn đề về môi trường ở Việt Nam hiện nay- thực trạng và giải pháp*. <http://hdl.vn/vi/nghien-cuu---trao-doi/mot-so-van-de-ve-moi-truong-o-viet-nam-hien-nay--thuc-trang-va-giai-phap.html>
- Umpierrez, C. S., Prola, L. D., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Dos Reis, G. S., Kunzler, D. D., Dotto, G., Arenas, L. T., & Benvenuti, E. V. J. E. t. (2017). Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. *Environmental Technology*, 38(5), 566-578.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1202329>
- Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 90-100.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>

Wu, T., Cai, X., Tan, S., Li, H., Liu, J., & Yang, W. (2011). Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 144-149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.050>

Yan, H., Tao, X., Yang, Z., Li, K., Yang, H., Li, A., & Cheng, R. (2014). Effects of the oxidation

degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 191-198.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.015>

Yang, S. T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y., & Wang, H. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 24-290. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.064>