Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ
Số chuyên đề: Khoa học tự nhiên Đồng bằng sông Cửu Long
ISSN 1859-2333 | e-ISSN 2815-5599

DOI:10.22144/ctujos.2026.181

TỔNG HỢP, PHÂN TÍCH TÍNH CHẤT VÀ ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ LOẠI BỎ METHYLENE BLUE TRONG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE HẤP PHỤ TỪ THAN HOẠT TÍNH CÓ NGUỒN GỐC BÃ CÀ PHÊ

Phan Tuấn Kiệt[1,2], Huỳnh Hữu Khang[1,2], Lê Thành Phú[2], Ngô Trương Ngọc Mai[1], Đặng Huỳnh Giao[1] và Lương Huỳnh Vủ Thanh[1,2,*]
[1]*Khoa Kỹ thuật Hóa học, Đại học Cần Thơ, Việt Nam*
[2]*Phòng thí nghiệm Ứng dụng Kỹ thuật Hóa học, Đại học Cần Thơ, Việt Nam*
**Tác giả liên hệ (Corresponding author): lhvthanh@ctu.edu.vn*

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 13/04/2026
Sửa bài (Revised): 17/05/2026
Duyệt đăng (Accepted): 21/08/2026

Title: *Synthesis, characterization, and evaluation of methylene blue removal efficiency from aqueous solution using a composite adsorbent derived from coffee-ground-based activated carbon*

Author(s): *Phan Tuan Kiet[1,2], Huynh Huu Khang[1,2], Le Thanh Phu[2], Ngo Truong Ngoc Mai[1], Dang Huynh Giao[1] and Luong Huynh Vu Thanh[1,2,*]*

Affiliation(s): *[1]Faculty of Chemical Engineering, Can Tho University, Viet Nam; [2]Applied Chemical Engineering lab, Can Tho University, Viet Nam*

TÓM TẮT

Vật liệu composite than hoạt tính/Chitosan/PVA/UPE (ACPU) được tổng hợp từ than hoạt tính từ bã cà phê, chitosan, PVA và nhựa polyester không bão hòa, với glutaraldehyde làm chất liên kết ngang. Kết quả phân tích xác nhận sự hình thành liên kết Schiff base C=N và cấu trúc vật liệu ổn định. Vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình với đường kính lỗ 18,207 Å và diện tích bề mặt 16,521 m^2/g. Ảnh SEM cho thấy bề mặt thô, không đồng nhất, thuận lợi cho hấp phụ. Khả năng hấp phụ methylene blue tối ưu tại pH 8 với dung lượng cực đại 149,57 mg/g ở nồng độ 40 mg/L. Động học phù hợp mô hình giả bậc hai, đẳng nhiệt tuân theo Freundlich và Dubinin Radushkevich, cho thấy cơ chế hấp phụ vật lý đa lớp. Quá trình hấp phụ diễn ra tự phát và tỏa nhiệt đã chứng minh tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm.

Từ khoá: *Methylene blue, hấp phụ, than hoạt tính, vật liệu hấp phụ composite*

ABSTRACT

A bio-derived composite adsorbent (ACPU) was synthesized from activated carbon derived from spent coffee grounds, chitosan, PVA, and UPE using glutaraldehyde as a crosslinker. Characterization confirmed Schiff base (C=N) formation and a mesoporous structure 18,207 Å, 16,521 m^2/g with a rough surface. Maximum methylene blue adsorption reached 149.57 mg/g at pH 8 (40 mg/L). The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich and Dubinin–Radushkevich isotherm models, indicating multilayer physisorption. Thermodynamic results revealed a spontaneous and exothermic process, highlighting ACPU as an efficient, low-cost adsorbent for dye wastewater treatment.

Keywords: *Activated carbon, adsorption, composite adsorbent, methylene blue*

1. GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh hiện đại, ô nhiễm nguồn nước đang trở thành một cuộc khủng hoảng môi trường toàn cầu ngày càng nghiêm trọng. Ngành công nghiệp dệt nhuộm được xem là một trong những nguồn gây suy thoái môi trường đáng kể do thải ra lượng lớn nước thải độc hại chứa kim loại nặng, thuốc nhuộm tổng hợp và các sản phẩm phụ có tính kiềm cao (Adel et al., 2022). Trong số các chất ô nhiễm này, methylene blue (MB) là một thuốc nhuộm cation được sử dụng rộng rãi trong các công đoạn nhuộm và hoàn tất vải, đồng thời cũng là một tác nhân gây nguy cơ môi trường và độc tính đáng kể. Cấu trúc vòng thơm bền vững về mặt hóa học cùng với khả năng kháng phân hủy sinh học cao khiến MB tồn tại lâu dài trong các hệ thủy sinh, từ đó làm gia tăng nguy cơ tích lũy sinh học và gây tác động sinh thái lâu dài. Ngoài ra, việc tiếp xúc với MB đã được ghi nhận có liên quan đến nhiều tác động bất lợi đối với sức khỏe con người như kích ứng mắt, các rối loạn tiêu hóa bao gồm buồn nôn, nôn mửa và tiêu chảy, cũng như nguy cơ gây đột biến và ung thư (Adel et al., 2022). Do đó, việc kiểm soát và loại bỏ MB khỏi môi trường nước đã trở thành một hướng nghiên cứu quan trọng trong lĩnh vực xử lý nước thải bền vững nhằm giảm thiểu dấu chân sinh thái của các hoạt động sản xuất dệt nhuộm.

Các phương pháp xử lý nước thải truyền thống như keo tụ tạo bông và các quá trình oxy hóa khử đã được ứng dụng rộng rãi. Tuy nhiên, hiệu quả áp dụng của các phương pháp này thường bị hạn chế do chi phí vận hành cao, nhu cầu năng lượng lớn và sự hình thành các sản phẩm phụ thứ cấp có khả năng gây ô nhiễm (Zhao et al., 2021). Ngược lại, phương pháp hấp phụ đã thu hút sự quan tâm đáng kể như một giải pháp hiệu quả, đơn giản và thân thiện với môi trường trong việc loại bỏ thuốc nhuộm khỏi môi trường nước. Ưu điểm nổi bật của phương pháp này bao gồm chi phí thấp, quy trình vận hành đơn giản và hầu như không tạo ra các chất ô nhiễm thứ cấp (Karić et al., 2022).

Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu khi được thực hiện đã tập trung vào việc phát triển các vật liệu hấp phụ sinh học có nguồn gốc carbon được tổng hợp từ phụ phẩm nông nghiệp, do chúng có nguồn nguyên liệu phong phú, chi phí thấp và thân thiện với môi trường (Yaashikaa et al., 2021). Tuy có nhiều ưu điểm nhưng các vật liệu này vẫn tồn tại những hạn chế đáng kể liên quan đến khả năng tách và tái sử dụng sau quá trình hấp phụ, điều này làm giảm khả năng ứng dụng ở quy mô công nghiệp. Vì vậy, việc thiết kế và chế tạo các vật liệu hấp phụ sinh học có khả năng thu hồi dễ dàng và tái sử dụng nhiều lần đang trở thành một hướng nghiên cứu quan trọng nhằm phát triển các công nghệ xử lý nước thải bền vững.

Kết quả nghiên cứu trước đây đã khảo sát việc chế tạo các hạt hấp phụ trên nền cellulose từ tính chứa hạt nano từ, cellulose và than hoạt tính để hấp phụ methylene blue (MB), với dung lượng hấp phụ cực đại đạt $2{,}13 \times 10^{-3}$ mmol/g và có khả năng tái sử dụng trong ba chu kỳ liên tiếp (Luo & Zhang, 2009). Tuy nhiên, quá trình tổng hợp các vật liệu này khá phức tạp và đòi hỏi các thiết bị chuyên dụng như thiết bị phản ứng dòng va chạm tuần hoàn chìm. Tương tự, trong nghiên cứu của Mokhtar et al. (2020), vật liệu composite magadiite chitosan dạng hạt khi được sử dụng đã ghi nhận dung lượng hấp phụ cao hơn, đạt tới 45,25 mg/g. Bên cạnh đó, các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc polymer tự nhiên, đặc biệt là chitosan và alginate ở dạng hydrogel hoặc dạng hạt, cũng đã chứng minh hiệu quả đáng kể trong việc loại bỏ thuốc nhuộm azo khỏi môi trường nước (Allouss et al., 2019; Mokhtar et al., 2024).

Kế thừa và phát triển từ các nghiên cứu trước, kết quả của bài báo này trình bày quá trình tổng hợp và đánh giá toàn diện hiệu quả hấp phụ của một vật liệu composite dạng hạt mới được chế tạo từ than hoạt tính có nguồn gốc từ bã cà phê đã qua sử dụng, chitosan, poly(vinyl alcohol) (PVA) và nhựa polyester không bão hòa (UPE). Đặc tính hấp phụ của vật liệu composite thu được, ký hiệu là ACPU, đối với MB được khảo sát dưới nhiều điều kiện thí nghiệm khác nhau bao gồm pH, thời gian tiếp xúc, nồng độ thuốc nhuộm ban đầu và nhiệt độ. Đồng thời, để làm rõ cơ chế hấp phụ của hệ vật liệu, các mô hình động học, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ và phân tích nhiệt động học đã được áp dụng một cách toàn diện. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm hướng tới việc phát triển một vật liệu hấp phụ có chi phí thấp, bền vững, dễ thu hồi và có tiềm năng ứng dụng cao trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm trong điều kiện môi trường thông thường.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Thuốc nhuộm methylene blue (MB) có độ tinh khiết ≥ 99% được cung cấp bởi Xilong Chemical Co., Ltd. (Trung Quốc). Chitosan có độ khử acetyl (DDA) > 80% và khối lượng phân tử 87 kDa được cung cấp bởi Công ty S Green (Việt Nam). Các hóa chất phân tích khác bao gồm acetic acid băng, hydrochloric acid, sodium hydroxide và dung dịch glutaraldehyde 37%. Poly(vinyl alcohol) (PVA) và

nhựa polyester không bão hòa (UPE) cũng được mua từ Xilong Chemical Co., Ltd. và sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm.

2.2. Tổng hợp vật liệu composite hấp phụ ACPU từ phế phẩm sinh học

Than hoạt tính được tổng hợp từ bã cà phê theo phương pháp của Giraldo & Moreno-Pirajan (2012) có điều chỉnh phù hợp với điều kiện thí nghiệm. Bã cà phê được rửa bằng nước cất để loại bỏ tạp chất, sau đó được sấy ở 60°C đến khối lượng không đổi. Mẫu khô được carbon hóa ở 850°C trong 1 giờ nhằm tạo cấu trúc carbon ban đầu. Tiếp theo, vật liệu được hoạt hóa bằng dung dịch H_3PO_4 1 M với tỷ lệ rắn lỏng 1:10 trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng để tăng diện tích bề mặt và phát triển hệ lỗ xốp. Sau hoạt hóa, mẫu được rửa bằng nước cất kết hợp siêu âm đến pH trung tính, rồi sấy khô, nghiền và rây để thu kích thước hạt đồng đều phục vụ thí nghiệm hấp phụ. Quy trình này giúp cải thiện rõ rệt đặc tính bề mặt và khả năng hấp phụ của than hoạt tính từ bã cà phê.

Vật liệu composite ACPU được tổng hợp từ than hoạt tính, chitosan, PVA và UPE theo phương pháp của Nowruzi et al. (2020). Than hoạt tính được phân tán trong nước cất bằng siêu âm trong 10 phút. Chitosan được hòa tan trong dung dịch acetic acid 1% ở 65°C trong 2 giờ để tạo dung dịch A. PVA được hòa tan trong nước khử ion ở 90°C trong 5 giờ để tạo dung dịch B. UPE được hòa tan trong nước khử ion để tạo dung dịch C. Ba dung dịch được trộn và khuấy ở 90°C trong 1 giờ để tạo hỗn hợp đồng nhất, sau đó nhỏ giọt vào dung dịch NaOH 0,25 M để tạo hạt và để ổn định trong 2 giờ. Các hạt composite được rửa bằng nước cất đến pH trung tính, sau đó tiến hành tạo liên kết ngang bằng dung dịch glutaraldehyde 25% trong 2 giờ. Cuối cùng, các hạt ACPU được thu hồi bằng màng lọc Whatman, rửa sạch và sấy trong tủ sấy chân không ở 60°C trong 6 giờ.

2.3. Đặc tính hóa lý của vật liệu hấp phụ

Các nhóm chức bề mặt của vật liệu composite được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) sử dụng thiết bị NICOLET 6700 (Thermo Scientific, Hoa Kỳ) trong vùng số sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1}. Trước khi đo, mẫu được sấy khô ở 60°C trong 12 giờ nhằm loại bỏ độ ẩm hấp phụ, sau đó nghiền mịn và phối trộn với KBr tinh khiết theo tỷ lệ khối lượng mẫu/KBr là 1:100 để tạo viên nén phục vụ phân tích phổ. Hình thái và cấu trúc bề mặt của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Horiba, Nhật Bản). Mẫu được phủ một lớp vàng mỏng bằng phương pháp sputter coating nhằm tăng độ dẫn điện và cải thiện chất lượng ảnh quan sát trước khi tiến hành phân tích. Diện tích bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản của vật liệu được xác định theo phương pháp Brunauer–Emmett–Teller (BET) dựa trên đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ N_2 tại 77 K trong khoảng áp suất tương đối (P/P_0) từ 0,05 đến 1,0. Trước khi đo, mẫu được khử khí dưới chân không ở 120°C trong 6 giờ để loại bỏ hoàn toàn hơi ẩm và các tạp chất hấp phụ trên bề mặt. Phân bố kích thước lỗ xốp và thể tích mao quản được xác định theo mô hình lý thuyết mật độ hàm phi cục bộ (DFT) sử dụng thiết bị Nova 1000e (Quantachrome Instruments, Hoa Kỳ).

Điện tích bề mặt của vật liệu composite dưới các điều kiện pH khác nhau, điểm điện tích bằng không (pH_{pzc}) được xác định (Nowruzi et al., 2020). Trong phương pháp này, 0,1 g chất hấp phụ được phân tán vào 25 mL dung dịch KCl 0,1 M trong bình tam giác 250 mL. Giá trị pH ban đầu của dung dịch được điều chỉnh trong khoảng từ 2 đến 12 bằng dung dịch HCl 0,1 M hoặc NaOH 0,1 M. Sau đó, các mẫu vật liệu hấp phụ được lắc và để đạt trạng thái cân bằng trong 24 giờ. Sau khi cân bằng, giá trị pH cuối cùng của mỗi mẫu được đo. Giá trị pH_{pzc} được xác định tại điểm mà sự chênh lệch giữa pH ban đầu và pH cuối bằng 0 ($\Delta pH = 0$).

2.4. Quá trình hấp phụ methylene blue trên vật liệu composite

Khả năng hấp phụ của vật liệu composite ACPU được đánh giá bằng thí nghiệm hấp phụ theo mẻ. Thí nghiệm được thực hiện trên máy lắc Digisystem OS350D với tốc độ 150 vòng/phút. Ảnh hưởng của các yếu tố như pH dung dịch, thời gian tiếp xúc, nồng độ ban đầu, liều lượng chất hấp phụ và nhiệt độ được khảo sát theo thiết kế thí nghiệm đơn biến. Nồng độ MB trước và sau hấp phụ được xác định tại bước sóng 665 nm bằng máy UV Vis Labomed UVD 3.500 dựa trên đường chuẩn đã thiết lập. Dung lượng hấp phụ của vật liệu ACPU được tính toán theo phương trình (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (1)$$

Trong phương trình này, C_0 (mg/L) là nồng độ ban đầu của MB, C_e (mg/L) là nồng độ tại trạng thái cân bằng, V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là khối lượng vật liệu hấp phụ được sử dụng trong quá trình hấp phụ.

Bên cạnh đó, các phương trình động học từ (2) đến (5), bao gồm mô hình động học bậc nhất giả định (PFO), mô hình động học bậc hai giả định (PSO) cho rằng tốc độ hấp phụ tỷ lệ với bình phương

số vị trí hấp phụ chưa được chiếm giữ, qua đó cung cấp cơ sở để đánh giá khả năng chi phối của tương tác hóa học trong quá trình hấp phụ và mô hình khuếch tán nội hạt được áp dụng để xác định vai trò của quá trình khuếch tán chất hấp phụ vào bên trong mao quản vật liệu đối với cơ chế hấp phụ tổng thể đã được sử dụng nhằm làm sáng tỏ cơ chế hấp phụ MB trên vật liệu composite (Syafiuddin et al., 2018; Yaashikaa et al., 2021).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \qquad (3)$$

$$q_{ref} = k_p t_{ref}^{1/2} + C \qquad (4)$$

$$\left(\frac{q_t}{q_{ref}}\right) = 1 - R_i\left[1 - \left(\frac{t}{t_{ref}}\right)^{1/2}\right] \qquad (5)$$

Trong đó, k_1 (1/phút) là hằng số tốc độ của mô hình động học bậc một giả định, k_2 (g/mg·phút) là hằng số tốc độ của mô hình động học bậc hai giả định và k_p (mg/g·phút$^{1/2}$) biểu thị tốc độ khuếch tán nội hạt.

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ đóng vai trò quan trọng trong việc mô tả trạng thái cân bằng giữa methylene blue và vật liệu composite ACPU. Mô hình Langmuir giả định quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt đồng nhất với sự hình thành lớp đơn phân tử, trong khi mô hình Freundlich mô tả quá trình hấp phụ đa lớp trên các vị trí hấp phụ không đồng nhất. Để đánh giá rõ hơn bản chất của quá trình hấp phụ, mô hình Dubinin Radushkevich (D-R) được sử dụng nhằm phân biệt giữa hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học thông qua năng lượng hấp phụ trung bình E. Khi E nhỏ hơn 8,0 kJ/mol, quá trình hấp phụ được xem là hấp phụ vật lý, trong khi E lớn hơn 8,0 kJ/mol cho thấy cơ chế hấp phụ hóa học (Syafiuddin et al., 2018).

Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$q_e = q_{max} \frac{k_L - c_e}{1 + k_L - c_e} \qquad (6)$$

Trong phương trình này, q_e (mg/g) biểu thị lượng chất bị hấp phụ trên mỗi gam chất hấp phụ tại trạng thái cân bằng, trong khi C_e (mg/L) là nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch. Các hằng số q_{max} (mg/g) và K_L (L/mg) là các tham số đặc trưng của mô hình Langmuir, lần lượt thể hiện dung lượng hấp phụ cực đại lý thuyết và ái lực hấp phụ giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ (Foo & Hameed, 2010).

Đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich:

$$q_e = kF.Ce1/n \qquad (7)$$

Trong phương trình này, K_F (mg/g) và 1/n là các hằng số đặc trưng của mô hình Freundlich, lần lượt biểu thị dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ của hệ (Foo & Hameed, 2010).

Đẳng nhiệt hấp phụ Dubinin–Radushkevich (D–R):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta.\varepsilon^2 \qquad (8)$$

Trong phương trình này, β là tham số liên quan đến năng lượng hấp phụ trung bình trên mỗi mol chất bị hấp phụ (mol^2/J^2), trong khi ε là thế Polanyi được xác định thông qua phương trình tương ứng (Syafiuddin et al., 2018).

Việc đánh giá nhiệt động học của quá trình hấp phụ thường được thực hiện thông qua phương trình Van't Hoff nhằm xác định các thông số quan trọng như biến thiên năng lượng tự do Gibbs (ΔG°), biến thiên enthalpy (ΔH°) và biến thiên entropy (ΔS°). Các thông số nhiệt động học này giúp làm rõ tính tự phát, khả năng xảy ra và đặc điểm năng lượng của quá trình hấp phụ (Allouss et al., 2019).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (9)$$

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (10)$$

Trong đó, T (K) là nhiệt độ tuyệt đối và R (8,314 J/mol·K) là hằng số khí lý tưởng. Hằng số cân bằng được ký hiệu là K_c. Các thông số nhiệt động học thường được xác định từ đồ thị tuyến tính giữa $\ln K_c$ và 1/T. Ngoài ra, C_o và C_e (mg/L) lần lượt biểu thị nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của methylene blue trong dung dịch.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính hóa lý của vật liệu hấp phụ

Sự hình thành các tương tác hóa học trong composite ACPU được thể hiện qua sự xuất hiện và dịch chuyển của các dải hấp thụ trong phổ FT-IR so với các thành phần riêng lẻ (Hình 1A). Dải hấp thụ tại 1730 cm^{-1}, đặc trưng cho dao động kéo giãn C=O của nhóm ester, xác nhận sự tích hợp của nhựa polyester không bão hòa (UPE) vào mạng polymer. Đỉnh này hầu như không xuất hiện trong phổ của chitosan (CS) và PVA tinh khiết, cho thấy khả năng xảy ra phản ứng ester hóa hoặc sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm carboxyl và ester của UPE với các nhóm hydroxyl trong PVA và chitosan (Nowruzi et al., 2020; Azeez & Shenbagaraman, 2025).

Sự mở rộng và dịch chuyển của dải dao động –OH và –NH quanh 3.350 cm^{-1} sang khoảng 3.300 – 3.400 cm^{-1} cho thấy sự hình thành liên kết hydro

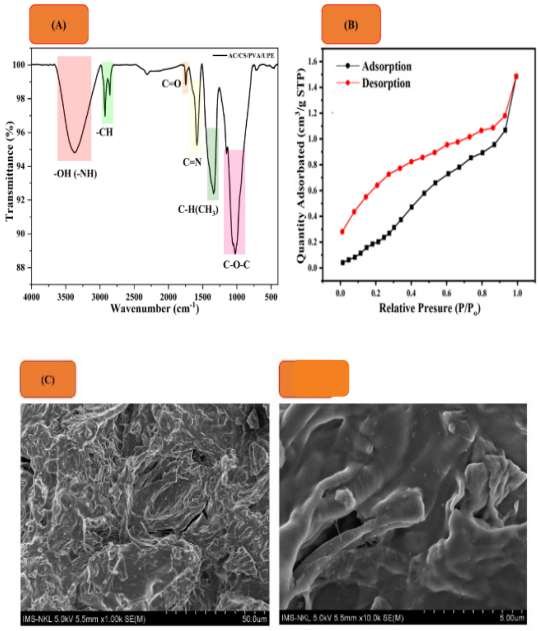
giữa các nhóm hydroxyl và amine của CS, PVA và các nhóm chức bề mặt trên than hoạt tính (AC). Dải hấp thụ tại khoảng 2.930 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của liên kết C–H aliphatic, phản ánh sự hiện diện của khung polymer từ CS, PVA và UPE. Đồng thời, sự dịch chuyển của dải C–O–C gần 1.080 cm^{-1} cho thấy khả năng hình thành các cầu nối C–O–C giữa các thành phần polymer (Mamand et al., 2025).

Sự xuất hiện của dải tại khoảng 1.650 cm^{-1}, đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm imine (C = N), là bằng chứng của phản ứng Schiff base trong mạng composite. Đồng thời, sự giảm cường độ của dải amide II tại khoảng 1.560 cm^{-1} cho thấy các nhóm amine tự do của chitosan đã tham gia vào quá trình tạo liên kết ngang (Mamand et al., 2025). Những biến đổi này chứng minh sự hình thành cấu trúc composite ổn định nhờ sự kết hợp của liên kết hydro và phản ứng ester hóa, góp phần cải thiện hiệu quả hấp phụ của vật liệu.

Kết quả phân tích BET (Hình 1B) cho thấy diện tích bề mặt riêng của vật liệu đạt 16.521 m^2/g, thấp hơn so với than hoạt tính ban đầu do sự tạo liên kết ngang giữa AC, CS và glutaraldehyde. Đường đẳng nhiệt hấp phụ khử hấp phụ N_2 thuộc loại V với đường kính mao quản trung bình khoảng 18.207 Å, cho thấy cấu trúc mao quản trung bình dạng khe với tương tác yếu giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Vật liệu có độ mao quản trung bình cao đạt 97,88%, phù hợp với kích thước phân tử MB khoảng 14,2 Å × 9,5 Å (Xu et al., 2024), do đó quá trình hấp phụ chủ yếu diễn ra thông qua tương tác vật lý.

Hình thái bề mặt của composite ACPU được quan sát bằng SEM ở độ phóng đại 1.000X và 10.000X (Hình 1C). Ở 1.000X, bề mặt vật liệu có cấu trúc không đồng nhất và nhám với các mảnh không đều, các nếp gấp và vi cấu trúc liên kết với nhau, phản ánh hệ vật liệu đa thành phần trong đó các hạt AC phân tán trong ma trận polymer CS, PVA và UPE. Sự xuất hiện của các vi lỗ và vết nứt có thể do quá trình đông đặc polymer nhanh và sự không tương thích pha trong quá trình tạo liên kết ngang (Thomas et al., 2005). Những đặc điểm này giúp tăng diện tích bề mặt và thúc đẩy sự khuếch tán của phân tử chất bị hấp phụ.

Ở độ phóng đại 10.000X, bề mặt vật liệu xuất hiện các vùng polymer tương đối mịn xen kẽ với các miền vi mao quản và các vết nứt nhỏ. Sự vắng mặt của các vùng tách pha lớn cho thấy quá trình liên kết ngang bằng glutaraldehyde cùng với các tương tác liên kết hydro giữa các nhóm –OH và $–NH_2$ đã tạo nên cấu trúc composite tương đối đồng nhất (Wang et al., 2024). Các quan sát SEM phù hợp với cơ chế hình thành composite, trong đó AC đóng vai trò khung hấp phụ xốp, CS và PVA cung cấp các nhóm chức ưa nước, còn UPE góp phần tăng cường độ bền cơ học. Cấu trúc vi mô thu được tạo diện tích bề mặt lớn và độ xốp cao, thuận lợi cho quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm như MB.



Hình 1. Đặc tính hóa lý của vật liệu hấp phụ

Ghi chú: (A) phổ FTIR, (B) đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2, (C) và (D): ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở độ phóng đại 1.000 lần và 10.000 lần

3.2. Hấp phụ MB trên vật liệu ACPU

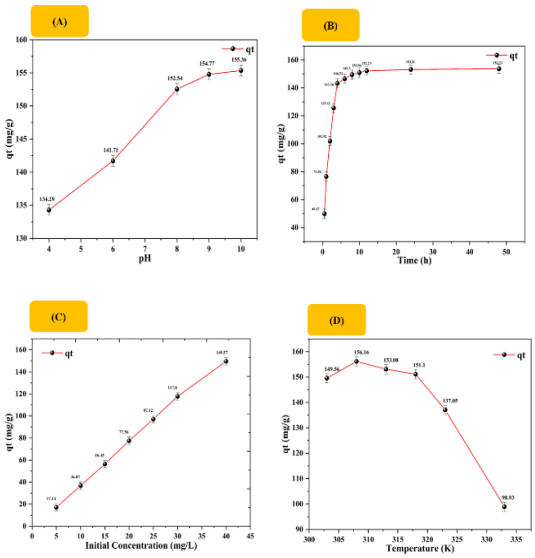
Dung lượng hấp phụ methylene blue (MB) của vật liệu ACPU chịu ảnh hưởng đáng kể bởi pH dung dịch, như thể hiện trong Hình 2. Kết quả cho thấy khi pH tăng từ 6,0 lên 10,0, dung lượng hấp phụ tăng tương ứng từ 141,71 ± 0,05 mg/g lên 155,36 ± 0,02 mg/g. Giá trị pH_{pzc} của vật liệu được xác định là 7,43, cho thấy bề mặt ACPU chuyển từ trạng thái tích điện dương sang tích điện âm khi pH môi trường vượt quá giá trị này. Do đó, tại pH > 7,43, sự gia tăng mật độ điện tích âm trên bề mặt vật liệu đã thúc đẩy tương tác tĩnh điện thuận lợi giữa các tâm hấp phụ và các phân tử MB mang điện tích dương, qua đó nâng cao đáng kể hiệu quả hấp phụ. Ngược lại, trong môi trường pH thấp hơn pH_{pzc}, sự proton hóa các nhóm chức bề mặt làm suy giảm khả năng tương tác với MB do xuất hiện lực đẩy tĩnh điện, dẫn đến dung lượng hấp phụ thấp hơn (Luong et al., 2024).

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc (Hình 2B) cho thấy dung lượng hấp phụ tăng nhanh từ 49,87±0,04

mg/g sau 0,5 giờ lên 143,26±0,02 mg/g sau 4 giờ, sau đó chỉ tăng nhẹ lên 153,73±0,03 mg/g tại 48 giờ. Điều này cho thấy giai đoạn đầu xảy ra hấp phụ nhanh trên các vị trí hoạt động trên bề mặt, sau đó là quá trình khuếch tán chậm của MB vào bên trong hạt hấp phụ, khi các vị trí bề mặt dần bão hòa và gradient nồng độ giảm (Le et al., 2024; Luong et al., 2024).

Khi nồng độ MB ban đầu tăng từ 5 lên 40 mg/L (Hình 2C), dung lượng hấp phụ tăng từ 17,14±0,03 mg/g lên 157,87±0,04 mg/g. Ở nồng độ thấp, hiệu suất loại bỏ MB cao do số lượng vị trí hấp phụ dư thừa. Khi nồng độ tăng, gradient nồng độ giữa dung dịch và bề mặt vật liệu lớn hơn, thúc đẩy sự khuếch tán của MB vào bên trong cấu trúc hạt, đồng thời hiện tượng trương nở của hạt composite cũng hỗ trợ quá trình này (Le et al., 2024).

Ngược lại, khi nhiệt độ tăng từ 303 K lên 333 K (Hình 2D), dung lượng hấp phụ giảm rõ rệt, cho thấy quá trình hấp phụ mang tính tỏa nhiệt. Nhiệt độ cao làm giảm lực tương tác giữa MB và các vị trí hấp phụ, đồng thời làm tăng độ hòa tan của thuốc nhuộm và tốc độ giải hấp (Le et al., 2024).



Hình 2. Khả năng hấp phụ MB của vật liệu ACPU

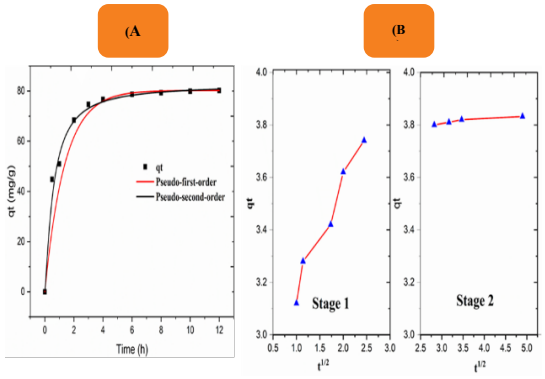
Ghi chú: (A) pH, (B) thời gian tiếp xúc, (C) nồng độ thuốc nhuộm ban đầu và (D) nhiệt độ

3.3. Phân tích động học hấp phụ MB

Mô hình động học được áp dụng nhằm làm rõ cơ chế hấp phụ MB trên vật liệu ACPU và hỗ trợ tối ưu hóa quá trình. Kết quả ở Hình 3 cho thấy dữ liệu thực nghiệm phù hợp tốt với mô hình động học bậc hai giả định (PSO) với hệ số tương quan R^2 gần bằng 1. Giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán q_e = 161,12±0,03 mg/g gần với giá trị thực nghiệm 150,32±0,03 mg/g, chứng minh tính phù hợp của mô hình.

Do vật liệu có cấu trúc dạng hạt nên mô hình khuếch tán nội hạt tiếp tục được sử dụng để phân tích cơ chế hấp phụ (Hình 3A). Giai đoạn đầu xuất hiện độ dốc lớn k_{p1} = 0,312 mg/g·min$^{1/2}$, cho thấy quá trình hấp phụ bề mặt và khuếch tán qua lớp biên diễn ra nhanh. Các thông số R_{i1} = 0,2437 và C/q_{ref} = 0,7805 thuộc vùng 3, đặc trưng cho giai đoạn hấp phụ ban đầu mạnh. Ở giai đoạn tiếp theo, độ dốc giảm đáng kể với k_{p2} = 0,0234 mg/g·min$^{1/2}$, phản ánh sự khuếch tán chậm của MB vào các mao quản bên trong vật liệu. Các giá trị R_{i2} = 0,0297 và C/q_{ref} = 0,971 thuộc vùng 4, cho thấy hơn 90% quá trình hấp phụ xảy ra ở giai đoạn đầu.

Ngoài ra, việc các đoạn tuyến tính của đường khuếch tán nội hạt không đi qua gốc tọa độ cho thấy khuếch tán nội hạt không phải là cơ chế duy nhất chi phối quá trình hấp phụ. Điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ chịu ảnh hưởng của nhiều giai đoạn kiểm soát tốc độ, bao gồm hấp phụ bề mặt và các tương tác hóa học giữa MB và các nhóm chức trên vật liệu composite.



Hình 3. Động học hấp phụ

Ghi chú: (A) mô hình bậc một giả định và bậc hai giả định, (B) khuếch tán nội hạt

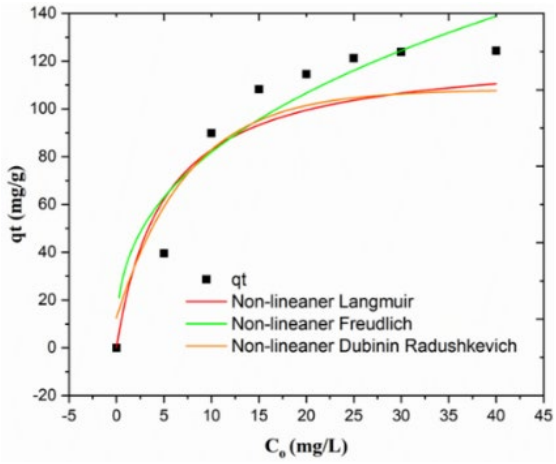
3.4. Đẳng nhiệt hấp phụ

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng để đánh giá dung lượng hấp phụ và các đặc tính bề mặt của vật liệu hấp phụ. Trong nghiên cứu này, các mô hình Langmuir và Freundlich được áp dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm. Ở nhiệt độ 303 K, mô hình Langmuir phi tuyến dự đoán dung lượng hấp phụ cực đại đạt 841,64±0,02 mg/g, với hệ số tương quan R^2 bằng 0,974 và hằng số Langmuir bằng

0,298±0,02. Mặc dù giá trị R^2 cao cho thấy mức độ phù hợp tốt của mô hình, tuy nhiên giá trị này vẫn nhỏ hơn 1, cho thấy sự sai lệch nhỏ so với giả định hấp phụ đơn lớp lý tưởng của mô hình Langmuir.

Ngược lại, mô hình Freundlich phi tuyến (Hình 4) cho hệ số tương quan R^2 bằng 0,997, cho thấy quá trình hấp phụ MB trên các hạt composite ACPU được mô tả phù hợp hơn bởi mô hình này. Hằng số Freundlich 1/n được xác định bằng 0,89, nhỏ hơn 1, cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi. Độ dốc tương đối thấp của đường cong hồi quy càng củng cố kết luận này. Kết quả trên cũng cho thấy quá trình hấp phụ có tính thuận nghịch và xảy ra trên bề mặt hấp phụ có sự phân bố năng lượng không đồng nhất, tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ đa lớp.

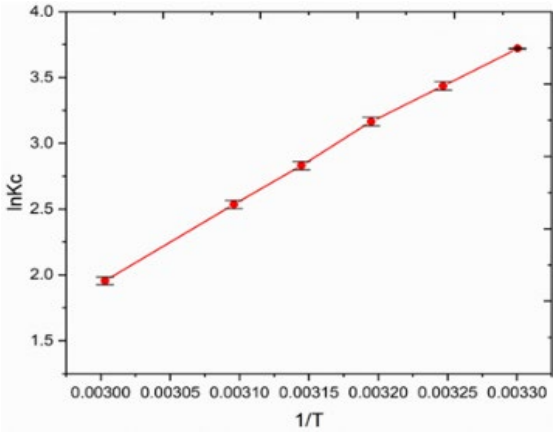
Ngoài ra, mô hình đẳng nhiệt D–R được sử dụng để khảo sát cơ chế hấp phụ và đặc điểm cấu trúc mao quản của vật liệu. Giá trị năng lượng tự do trung bình đạt 0,98±0,03 kJ/mol, thấp hơn nhiều so với 8,0 kJ/mol, cho thấy cơ chế hấp phụ chủ yếu là hấp phụ vật lý.



Hình 4. Quá trình hấp phụ MB lên các hạt composite được phân tích bằng các dạng phi tuyến của các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Dubinin–Radushkevich

3.5. Nghiên cứu nhiệt động học

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ MB bởi các hạt composite ACPU được đánh giá thông qua các tham số nhiệt động học. Giá trị ΔG^0 âm ở tất cả các mức nhiệt độ cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra một cách tự phát và thuận lợi về mặt nhiệt động học. Giá trị biến thiên enthalpy âm (ΔH^0 = – 98,36 ± 0,01 kJ/mol). Bên cạnh đó, giá trị biến thiên entropy âm (ΔS^0 = –0,12 ± 0,04 J/mol·K) cho thấy mức độ hỗn loạn tại bề mặt phân cách rắn – lỏng giảm xuống, hàm ý rằng các phân tử MB được sắp xếp có trật tự hơn trên bề mặt các hạt composite trong quá trình hấp phụ.



Hình 5. Phân tích nhiệt động học của quá trình hấp phụ MB lên các hạt ACPU dựa trên phương trình Van't Hoff

3.6. Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu

Kết quả đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu ACPU được thể hiện ở Hình 6 cho thấy hiệu suất hấp phụ methylene blue (MB) giảm dần theo số chu kỳ hấp phụ – giải hấp. Ở chu kỳ đầu tiên, vật liệu đạt hiệu suất hấp phụ cao nhất, khoảng 93,48%, chứng tỏ hệ mao quản và các tâm hoạt tính trên bề mặt vật liệu còn nguyên vẹn, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán và liên kết với các phân tử MB. Sau chu kỳ thứ hai và thứ ba, hiệu suất hấp phụ giảm nhẹ xuống lần lượt 90,18% và 82,43%, cho thấy vật liệu vẫn duy trì được độ ổn định tương đối tốt sau nhiều lần sử dụng. Sự suy giảm hiệu suất trong giai đoạn này có thể liên quan đến hiện tượng hấp phụ không thuận nghịch của một phần phân tử MB trên bề mặt vật liệu, dẫn đến việc một số tâm hấp phụ không được tái sinh hoàn toàn sau quá trình giải hấp (Balarak et al., 2021). Khi số chu kỳ tăng lên, hiệu suất hấp phụ tiếp tục giảm đáng kể, đạt 71,87% ở chu kỳ thứ tư và còn 54,78% ở chu kỳ thứ năm. Xu hướng này cho thấy quá trình tái sinh lặp lại có thể làm biến đổi cấu trúc bề mặt và suy giảm số lượng nhóm chức hoạt tính tham gia hấp phụ. Ngoài ra, sự bít kín một phần mao quản bởi các phân tử thuốc nhuộm còn sót lại hoặc sự phá hủy cục bộ cấu trúc vật liệu trong quá trình rửa giải cũng có thể làm giảm khả năng tiếp cận của MB đến các vị trí hấp phụ bên trong vật liệu (Yaashikaa et al., 2021). Kết quả nghiên cứu trước đây của Varela et al. (2024) đã cho thấy hiện tượng suy giảm hiệu suất sau nhiều chu kỳ tái sử dụng là đặc trưng phổ biến của các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc sinh khối do sự mất dần các tâm hoạt tính và thay đổi đặc tính bề

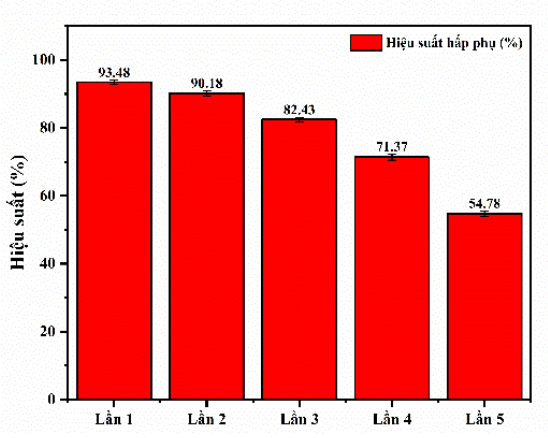
mặt sau quá trình tái sinh hóa học hoặc nhiệt. Mặc dù hiệu suất hấp phụ giảm dần theo số chu kỳ nhưng vật liệu ACPU vẫn duy trì hiệu suất trên 80% sau ba chu kỳ đầu tiên, cho thấy tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm cationic. Khả năng tái sử dụng này góp phần làm giảm chi phí vận hành và nâng cao tính bền vững của vật liệu trong các hệ thống xử lý nước quy mô thực tế.

3.7. So sánh khả năng hấp phụ MB của ACPU và các vật liệu hấp phụ khác

Kết quả được tổng hợp và trình bày trong Bảng 1 cho thấy vật liệu ACPU đạt dung lượng hấp phụ methylene blue tương đối cao (149,57 mg/g) trong điều kiện pH trung tính–kiềm nhẹ (pH = 8) và nồng độ đầu thấp (40 mg/L), phản ánh khả năng hoạt động hiệu quả trong các điều kiện gần với nước thải thực tế. Mặc dù một số vật liệu composite tiên tiến hoặc vật liệu biến tính sâu có thể đạt giá trị dung lượng hấp phụ cao hơn đáng kể, các hệ vật liệu này thường đòi hỏi quy trình tổng hợp phức tạp, sử dụng hóa chất hoạt hóa mạnh hoặc các tiền chất có giá thành cao như graphene oxide, polymer dẫn điện hoặc vật liệu nano chức năng. Ngược lại, ACPU được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu sinh khối giá rẻ và quy trình chế tạo tương đối đơn giản, qua đó mang lại lợi thế đáng kể về chi phí sản xuất và khả năng mở rộng quy mô ứng dụng. Bên cạnh hiệu suất hấp phụ, khả năng tái sử dụng của vật liệu là yếu tố quan trọng quyết định tính khả thi trong ứng dụng thực tiễn. Kết quả cho thấy ACPU vẫn duy trì hiệu suất hấp phụ 54,78% sau 5 chu kỳ hấp phụ – giải hấp liên tiếp, chứng minh vật liệu có độ ổn định tương đối tốt trong quá trình vận hành lặp lại. Đối với các hệ xử lý nước thải quy mô lớn, khả năng tái sinh và tái sử dụng giúp giảm đáng kể lượng chất hấp phụ tiêu hao cũng như chi phí vận hành tổng thể. So với than hoạt tính thương mại, mặc dù than hoạt tính thường có diện tích bề mặt lớn và hiệu suất hấp phụ cao nhưng vật liệu này lại gặp nhiều hạn chế quá trình tái sinh tiêu tốn năng lượng và sự suy giảm cấu trúc mao quản sau nhiều chu kỳ sử dụng. Ngoài ra, việc thu hồi than hoạt tính dạng bột từ môi trường nước thường khó khăn, dễ gây thất thoát vật liệu và phát sinh bùn thải thứ cấp (Xu et al., 2024). Trong khi đó, ACPU thể hiện ưu thế về tính kinh tế và tính bền vững nhờ nguồn nguyên liệu dồi dào, chi phí thấp và khả năng tái sử dụng tương đối ổn định. Hơn nữa, cấu trúc composite của vật liệu góp phần cải thiện độ bền cơ học và hạn chế sự suy giảm hiệu suất hấp phụ sau tái sinh. Những đặc điểm này cho thấy ACPU không chỉ là vật liệu hấp phụ tiềm năng về mặt hiệu quả xử lý MB mà còn có triển vọng ứng dụng thực tế cao hơn đối với các hệ thống xử lý nước thải hướng đến mục tiêu giảm chi phí vận hành và phát triển bền vững.

Bảng 1. So sánh hiệu quả hấp phụ methylene blue của các vật liệu hấp phụ khác nhau dưới các điều kiện vận hành và khả năng tái sử dụng

Vật liệu hấp phụ	Điều kiện tối ưu	Dung lượng hấp phụ/Hiệu suất	Khả năng tái sử dụng
ACPU (nghiên cứu hiện tại)	pH = 8, C_0 = 40 mg/L	q_{max} = 149,57 mg/g	Hiệu suất còn 54,78% sau 5 chu kỳ
Pyrochar từ bã sả hoạt hóa KOH (Truong et al., 2024)	pH = 8, C_0 = 5–500 mg/L	q_{max} = 74,44 mg/g	Hiệu suất giảm từ 96,69% xuống 95,13% sau 5 chu kỳ
Composite reduced graphene oxide/geopolymer (Cesaro et al., 2025)	pH kiềm nhẹ	q_{max} = 22,7 mg/g	Duy trì khoảng 80% hiệu suất sau 4 chu kỳ
Sợi nano cellulose acetate/cellulose nanocrystals (Khatri et al., 2024)	pH = 10,5, 40°C, C_0 = 25 mg/L	q_{max} = 316,6 mg/g	Hiệu suất loại bỏ ≥80% sau 5 chu kỳ
Composite zeolite NaX/khoáng sét attapulgite (Asamoah et al., 2024)	pH = 8, C_0 = 25 mg/L	q_{max} = 11,51 mg/g	Duy trì khả năng hấp phụ sau 3 chu kỳ tái sinh



Hình 6. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu sau các chu kỳ tái sử dụng

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite hấp phụ ACPU được tổng hợp thành công từ than hoạt tính có nguồn gốc từ bã cà phê kết hợp với chitosan, PVA và UPE thông qua liên kết ngang bằng glutaraldehyde. Kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy ACPU có cấu trúc mao quản trung bình với diện tích bề mặt riêng đạt 16,521 m^2/g và đường kính mao quản trung bình 18,207 Å, cùng bề mặt nhám và nhiều vi lỗ thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Vật liệu đạt dung lượng hấp phụ methylene blue (MB) cực đại 149,57 mg/g tại pH 8 và nồng độ đầu 40 mg/L, trong khi giá trị pH_{pzc} = 7,43 cho thấy quá trình hấp phụ chịu ảnh hưởng đáng kể bởi tương tác tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu và MB cation. Dữ liệu động học phù hợp tốt với mô hình giả bậc hai, còn dữ liệu đẳng nhiệt được mô tả tốt nhất bởi mô hình Freundlich với R^2 = 0,997, cho thấy cơ chế hấp phụ vật lý đa lớp trên bề mặt không đồng nhất. Giá trị năng lượng hấp phụ trung bình theo mô hình Dubinin–Radushkevich đạt 0,98 ± 0,03 kJ/mol tiếp tục khẳng định cơ chế hấp phụ vật lý là chủ đạo. Việc phân tích nhiệt động học cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra tự phát và tỏa nhiệt với $\Delta H°$ = –98,36 ± 0,01 kJ/mol. Ngoài ra, vật liệu vẫn duy trì hiệu suất hấp phụ 82,43% sau 3 chu kỳ và 54,78% sau 5 chu kỳ tái sử dụng, cho thấy tiềm năng ứng dụng của ACPU như một vật liệu hấp phụ chi phí thấp, thân thiện môi trường và có khả năng xử lý hiệu quả nước thải chứa thuốc nhuộm cation.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Adel, M., Ahmed, M. A., Elabiad, M. A., & Mohamed, A. A. (2022). Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *18*, 100719. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100719

Allouss, D., Essamlali, Y., Amadine, O., Chakir, A., & Zahouily, M. (2019). Response surface methodology for optimization of methylene blue adsorption onto carboxymethyl cellulose-based hydrogel beads: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamics and reusability studies. *RSC Advances*, *9*(65), 37858-37869. https://doi.org/10.1039/c9ra06450h.

Asamoah, E. N., Liu, H., & Fan, X. (2024). *Fixed-bed adsorption of methylene blue using granular NaX zeolite/attapulgite composite: Efficiency, mechanism and reusability of saturated G-NaX/A*. *Separation and Purification Technology*, *347*, 128710. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128710

Azeez, S., & Shenbagaraman, R. (2025). Fourier transform infrared spectroscopy in characterization of bionanocomposites. In S. Ahmed, & C. M. Husain (Eds.) *Characterization Techniques in Bionanocomposites* (pp. 209-227). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-443-22067-8.00008-3

Balarak, D., Baniasadi, M., Lee, S., & Shim, M. (2021). *Ciprofloxacin adsorption onto Azolla filiculoides activated carbon from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment, 218*, 444-453. https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26986

Cesaro, A., Occhicone, A., Tarallo, O., Ferone, C., & Roviello, G. (2025). *Reduced graphene oxide/geopolymer composite for adsorption of methylene blue. Materials Chemistry and Physics*, *350*, 131901. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131901

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

Giraldo, L., & Moreno-Pirajáan, J. C. (2012). Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution. *Journal of Chemistry*, *9*(2), 938-948. https://doi.org/10.1155/2012/120763

Karić, N., Maia, A. S., Teodorović, A., Atanasova, N., Langergraber, G., Crini, G., Ribeiro, A. R. L., & Đolić, M. (2022). Bio-waste valorisation: Agricultural wastes as biosorbents for removal of (in) organic pollutants in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*

Advances, *9*, 100239. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100239

Khatri, M., Ahmed, F. E., Al-Juboori, R. A., Khanzada, N. K., & Hilal, N. (2024). Reusable environmentally friendly electrospun cellulose acetate/cellulose nanocrystals nanofibers for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *12*(1), 111788. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111788

Le, T. P., Luong, H. V. T., Nguyen, H. N., Pham, T. K. T., Le, T. L. T., Tran, T. B. Q., & Ngo, T. N. M. (2024). Insight into adsorption-desorption of methylene blue in water using zeolite NaY: Kinetic, isotherm and thermodynamic approaches. *Results in Surfaces and Interfaces*, *16*, 100281. https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100281

Luo, X., & Zhang, L. (2009). High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, *171*(1-3), 340-347. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.009

Luong, H. V. T., Le, T. P., Le, T. L. T., Dang, H. G., & Tran, T. B. Q. (2024). A graphene oxide based composite granule for methylene blue separation from aqueous solution: adsorption, kinetics and thermodynamic studies. *Heliyon*, *10*(7), e28648. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28648

Mamand, D. M., Hussen, S. A., & Aziz, S. B. (2025). Green approach to synthesis polymer composites based on chitosan with desired linear and non-linear optical characteristics. *Scientific Reports*, *15*(1), 3130. https://doi.org/10.1038/s41598-024-75953-6

Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Djelad, A., Sardi, A., Boukoussa, B., Sassi, M., & Bengueddach, A. (2020). Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads. *Carbohydrate Polymers*, *229*, 115399. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115399

Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Sardi, A., Hachemaoui, M., Chaibi, W., Chergui, F., Boukoussam, B., Djelad, A., Sassi, M., & Abboud, M. (2024). A strategy for the efficient removal of acidic and basic dyes in wastewater by organophilic magadiite@ alginate beads: Box-Behnken Design optimization. *International Journal of Biological Macromolecules*, *277*, 134348. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134348

Nowruzi, R., Heydari, M., & Javanbakht, V. (2020). Synthesis of a chitosan/polyvinyl alcohol/activate carbon biocomposite for removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, *147*, 209-216. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.044

Syafiuddin, A., Salmiati, S., Jonbi, J., & Fulazzaky, M. A. (2018). Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. *Journal of Environmental Management*, *218*, 59-70. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.066

Thomas, S., Harrats, C., & Groeninckx, G. (2005). *Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems* (1st ed.). CPC Press. https://doi.org/10.1201/9781420026542

Truong, T., Vuong, T. X., Hoang, M. H., Nguyen, S. D., & Nguyen, N. A. (2024). Characteristics and methylene blue adsorption capacity of pyrochar derived from lemongrass residue. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, *40*(3), 1-12. https://doi.org/10.25073/2588 1140/vnunst.5271

Wang, Z., Qiu, W., & Zhang, Q. (2024). Constructing phase separation in polymer gels: Strategies, functions and applications. *Progress in Polymer Science*, *154*, 101847. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2024.101847

Xu, R., Wei, J., Cheng, D., Wang, W., Hong, L., Chen, Y., & Guo, Y. (2024). Abundant porous biochar derived from luffa vine for removal of methylene blue: Selective adsorption and mechanistic studies. *Industrial Crops and Products*, *219*, 119114. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119114

Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Saravanan, A., & Vo, D. V. N. (2021). Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. *Journal of Hazardous Materials*, *420*, 126596. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126596

Zhao, C., Zhou, J., Yan, Y., Yang, L., Xing, G., Li, H., Wu, P., Wang, M., & Zheng, H. (2021). Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, *765*, 142795. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795.