



Nghiên cứu ứng dụng than sinh học chế tạo từ phụ phẩm nông nghiệp để xử lý ô nhiễm asen trong nước

Study on the application of biochar made from agricultural by-products to treat arsenic pollution in water

Chu Thị Thu Hiền^{1*}, Trần Thị Minh Nguyệt¹, Đặng Văn Đam¹, Nguyễn Minh Việt², Nguyễn Công Hiếu³, Trương Thị Thảo⁴, Lại Thị Bình⁴

¹Bộ môn Hóa học, Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

²PTN trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN

³Đại học Bách Khoa Hà Nội

⁴Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

*Email: hienctt@huce.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/2/2023

Accepted: 15/6/2023

Published: 30/6/2023

Keywords:

adsorption, biochar, arsenic, water treatment

ABSTRACT

Now, water pollution is one of the leading concerns in the world especially heavy metal pollution. In recent years, researches on the use of agricultural waste as biochar and modified biochar to treat heavy metals in water are receiving the attention of scientists because of the economy as well as the high processing efficiency that it brings. In this study, biochar from rice husk was synthesized and modified by iron, then the obtained materials were characterized by SEM, FTIR methods. The results show that the Fe-biochar shows a high potential to remove arsenic at pH = 4 and the adsorption capacity was 18,96 – 28,49 mg/g.

Giới thiệu chung

Việt Nam là một nước có nền nông nghiệp phát triển với phụ phẩm nông nghiệp dồi dào lên đến hàng trăm triệu tấn sản lượng hàng năm: trấu và rơm rạ 40,80 triệu tấn; lá và bã mía 15,60 triệu tấn; thân và lõi ngô 9,20 triệu tấn; vỏ cà phê 1,17 triệu tấn; mùn cưa 1,12 triệu tấn... Đây là số lượng chất thải khổng lồ mà nếu không xử lý sẽ gây ô nhiễm môi trường và là một sự lãng phí lớn. Việc đốt các phụ phẩm này đặc biệt là rơm rạ đã gây ô nhiễm môi trường nặng nề.

Trong những năm gần đây, việc ứng dụng các vật liệu tự nhiên hoặc tận dụng phụ phẩm nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ để xử lý kim loại nặng trong nước là một trong những hướng nghiên cứu đang được quan

tâm bởi tính kinh tế cũng như hiệu quả mà nó mang lại. Diện tích bề mặt cao, số lượng lỗ xốp lớn và nhiều nhóm chức bề mặt phù hợp làm cho than sinh học là chất hấp thụ đầy hứa hẹn để loại bỏ các chất ô nhiễm [1,3].

Vật liệu biochar được chế tạo từ phụ phẩm nông nghiệp là một loại vật liệu hấp phụ rẻ tiền, thân thiện với môi trường và đang được nghiên cứu ứng dụng trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ không ưa nước như các phẩm màu, dư lượng kháng sinh,... Tuy nhiên, đối với các chất ô nhiễm vô cơ như các kim loại nặng, asen, flo... khả năng xử lý của vật liệu biochar còn thấp. Do vậy, người ta thường biến tính biochar bằng các hóa chất khác nhau để nâng cao hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm vô cơ [3,4].

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.026>

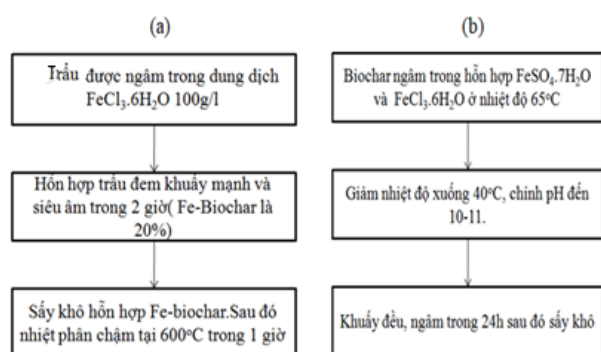
Asen trong nước ngầm tồn tại chủ yếu ở dạng oxo-anion nên khả năng liên kết với các nhóm chức cacboxylic và vòng thơm trên bề mặt biochar kém, chủ yếu là hấp phụ vật lý trên bề mặt do vậy hiệu quả xử lý không cao. Một trong những quá trình xử lý asen cho hiệu quả cao chính là sử dụng các oxit/hidroxit sắt tạo thành các phức monodentat với asen [2]. Nhược điểm khi sử dụng trực tiếp các oxit/hidroxit sắt là khi đưa lên cột hấp phụ thường hay bị tắc, hợp chất sắt có kích thước nhỏ thường bị trôi ra cùng với nước gây khó khăn cho việc sử dụng. Do vậy, nghiên cứu đã lựa chọn việc cố định các hợp chất sắt lên biochar (biến tính biochar bằng muối sắt) nhằm tận dụng đặc tính diện tích bề mặt lớn của biochar, khả năng liên kết chặt chẽ của các oxit/hidroxit sắt với asen để thuận tiện trong vận hành và nâng cao khả năng xử lý asen trong nước của vật liệu biochar.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Nguồn sinh khối để tổng hợp vật liệu biochar là vỏ trấu được làm sạch và phơi khô tự nhiên sau thu hoạch từ Thái Bình. Sinh khối trấu được nhiệt phân trong lò phản ứng ở nhiệt độ duy trì 500°C trong 1 giờ. Vật liệu biochar thu được từ lò, sau đó được làm mát ở nhiệt độ 20 °C – 25°C và nghiền mịn.

Vật liệu Fe-biochar được chế tạo theo 2 quy trình như trong sơ đồ Hình 1.



Hình 1: Quy trình tổng hợp than sinh học

Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Đặc trưng của vật liệu được tiến hành để xác nhận, đánh giá khả năng biến tính biochar bằng hợp chất sắt. Hình thái và cấu trúc bề mặt của vật liệu được phân tích qua ảnh SEM, xác định các nhóm chức trên bề mặt của biochar trước và sau khi biến tính thông qua phổ hồng ngoại FTIR, phổ tán xạ năng lượng tia X

(EDX) xác định hàm lượng sắt trong mẫu biochar trước và sau quá trình biến tính.

Các thiết bị được sử dụng: kính hiển vi điện tử hiển vi điện tử quét (SEM) TM4000Plus (Hitachi), máy quang phổ hồng ngoại FT-IR 4600, phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIMENS D5005 tại phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong Phát triển xanh, Trường ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X được đo trên thiết bị tại khoa Hóa – Trường ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội.

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu, hình dạng, kích thước và sự phân bố của các lỗ mao quản trên bề mặt vật liệu. Thiết bị Novatouch LX4 tại PTN trọng điểm Vật liệu cao cấp, Khoa Hóa học, Trường ĐH KHTN-ĐHQG Hà Nội.

Khảo sát hiệu quả hấp phụ asen

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ Asen

Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố thực nghiệm bằng cách cho 0,5 gam vật liệu vào trong bình tam giác có chứa 25 ml dung dịch asen, lắc trong khoảng thời gian thích hợp sau đó để yên và lấy thể tích dung dịch đem xác lượng asen còn lại trong dung dịch từ đó tính lượng asen đã hấp phụ trên vật liệu. Khảo sát ảnh hưởng (pH = 2- 12, thời gian từ 30 -180 phút, nồng độ đầu của asen từ 2- 50 ppm). Các thí nghiệm được thiết kế ở những điều kiện cố định về các yếu tố khác, chỉ thay đổi yếu tố cần khảo sát.

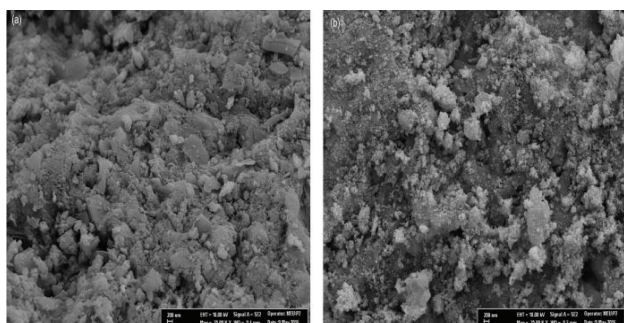
Hiệu quả hấp phụ xử lý asen vật liệu được tính toán thông qua việc xác định nồng độ asen trong nước trước và sau khi xử lý bằng phương pháp AAS và ICP-MS. Các kết quả thu được sẽ được phân tích và xác định các hệ số hấp phụ của 2 mô hình hấp phụ đặc trưng là Langmuir và Freundlich và từ đó tính được dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu. Các kết quả này sẽ được so sánh với các nghiên cứu trong và ngoài nước về các loại vật liệu hấp phụ khác nhau ứng dụng trong xử lý asen để từ đó rút ra được tính ưu việt của vật liệu biến tính Fe-biochar.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất vật liệu

Bề mặt của vật liệu (SEM)

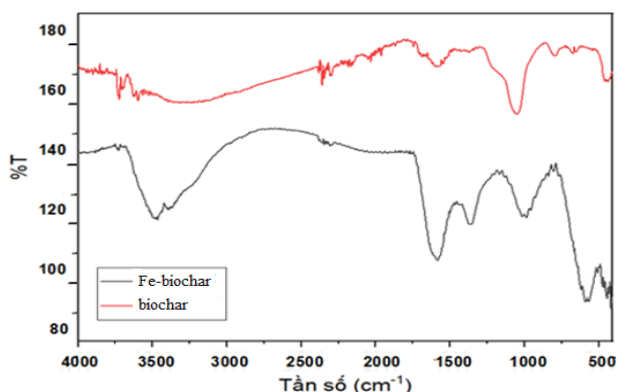
Ảnh SEM thu được từ các mẫu vật liệu biochar (Hình 2(a)), Fe-biochar (Hình 2(b)) đã chỉ ra rằng bề mặt của vật liệu sau biến tính đã có sự thay đổi. Vật liệu Fe-biochar với cấu trúc gồm các hạt được bao bọc bởi một lớp vỏ C bên ngoài (lớp vỏ màu xám). Nhờ đó, các hạt sắt từ sẽ hạn chế được sự tích tụ, giúp chúng ổn định và phân tán tốt hơn trong nước. Đây cũng có thể là một nhân tố có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của Fe-biochar tốt hơn so với vật liệu biochar ban đầu.



Hình 2: Biochar (a); Fe-biochar (b)

Phổ hồng ngoại (FTIR)

Các nhóm chức tồn tại trên biochar và Fe-biochar được xác định bằng phổ hấp thụ hồng ngoại. Kết quả phân tích trên phổ hồng ngoại IR của 2 vật liệu biochar và Fe-biochar (hình 3) cho thấy đã có những thay đổi rõ rệt về cấu trúc và tính chất bề mặt, các nhóm chức OH, C=C, C=CH,... trên bề mặt biochar và Fe-biochar được thể hiện rõ trên phổ IR.



Hình 3: Phổ IR của biochar và Fe-biochar

Ở vật liệu biochar, trên phổ hồng ngoại xuất hiện các nhóm OH (3424 cm^{-1}), C=C (1640 cm^{-1}), C-O của COH (1111 cm^{-1}). Đối với vật liệu Fe-biochar, trên phổ hồng ngoại xuất hiện các nhóm OH (3418 cm^{-1}), C=C liên hợp (1643 cm^{-1}), C-O của C-OH (1085 cm^{-1}) và đặc biệt là liên kết Fe-O (636 cm^{-1}). Như vậy quá trình biến tính biochar trong hỗn hợp sắt có thể đã làm hoạt hóa các

nhóm chức trên bề mặt biochar, dựa vào sự thay đổi bước sóng của peak và bề rộng cũng như độ mạnh của peak.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X- EDX được sử dụng để phân tích thành phần hóa học của các nguyên tố có trong vật liệu. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố được trình bày trong bảng 1 cho thấy biochar chưa biến tính chứa chủ yếu 3 nguyên tố Si, O và C. Trong đó, hàm lượng nguyên tố C và O là chủ yếu, chiếm 58,73% và 26,30% về khối lượng. Nguyên tố Si chiếm 14,97%. Vật liệu Biochar sau biến tính (Fe-BC) có kết quả phân tích EDX chỉ ra có sự xuất hiện thêm của các nguyên tố Na, Fe với hàm lượng 3,24% và 43,98% về khối lượng. Nguyên nhân là do trong quá trình biến tính, biochar được bổ sung hoá chất $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và NaOH 3M. Có thể thấy kết quả này chỉ ra rằng đã thành công trong việc đưa sắt vào trong vật liệu biochar.

Bảng 1: Kết quả phân tích phần trăm nguyên tố trong các vật liệu tính theo EDX

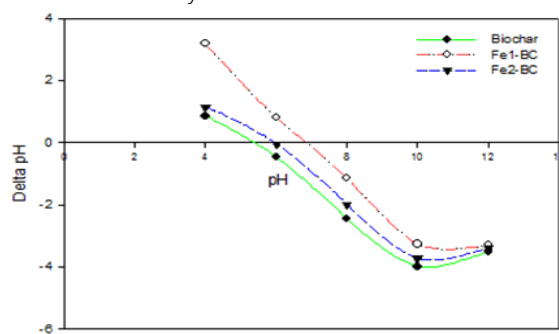
Nguyên tố	% Khối lượng		% Nguyên tố	
	Biochar	Fe2-BC	Biochar	Fe2-BC
C	58,73	40,45	69,2	66,89
O	26,30	11,14	23,26	13,83
Si	14,97	1,19	7,54	0,84
Na	-	3,24	-	2,8
Fe	-	43,98	-	15,64
Tổng	100	100	100	100

Giá trị pH tại điểm trung hòa điện (pzc) của vật liệu biochar

Điểm đẳng điện của bề mặt một chất là giá trị pH tại đó bề mặt vật liệu trung hòa về điện. Phương pháp xác định dựa trên giả thiết là các proton H^+ và các nhóm hydroxyl OH^- là các ion quyết định điện tích, các hạt biochar trong dung dịch sẽ hấp thụ H^+ hoặc OH^- . Điện tích bề mặt của biochar phụ thuộc vào pH của dung dịch. Các nhóm chức trên bề mặt của biochar có thể liên kết hoặc không liên kết với proton, phụ thuộc vào biochar và pH của dung dịch. Do đó, khi pH nhỏ hơn giá trị pzc, bề mặt chất hấp phụ mang điện tích dương trong dung dịch nước sẽ cho ion H^+ nhiều hơn ion hydroxyl (OH^-), vì vậy, kết quả sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Ngược lại, khi pH lớn hơn giá trị pzc, bề mặt chất hấp phụ mang điện tích âm, sẽ hấp phụ cation tốt hơn [3].

Điểm đẳng điện được xác định như sau: Chuẩn bị 6 bình tam giác thể tích 250 mL, mỗi bình chứa 50 mL dung dịch KCl 0.01M. Chính pH của dung dịch trong mỗi bình về các giá trị từ 4-12 bằng dung dịch NaOH 0,1M hoặc HNO₃ 0,1M. Sau đó, thêm 0.1g vật liệu (biochar hoặc Fe1-BC, Fe2-BC) và lắc trên máy lắc trong 2 giờ với tốc độ lắc 200 vòng/phút. Sau khi đạt đến trạng thái cân bằng, xác định lại pH của dung dịch (pH_f). Từ đó, xác định được $\Delta pH = pH_f - pH_i$. Vẽ đồ thị pH và ΔpH , đồ thị này cắt trục Ox tại giá trị nào thì đó chính là pH_{pzc} của vật liệu cần nghiên cứu.

Kết quả xác định điểm đẳng điện pzc của biochar và Fe-biochar được thể hiện trong hình 5 cho thấy giá trị pzc của biochar, Fe2-BC và Fe1-BC là 5,44; 6,02 và 6,88. Có thể nhận thấy rằng sau khi biến tính với hỗn hợp muối sắt, pzc của vật liệu biochar đã tăng lên. Sở dĩ có sự khác biệt về pzc có thể do ảnh hưởng của các nhóm chức -COOH, -OH, các nhóm chức này thể hiện tính axit vì nó có khả năng phân li ra ion H⁺ và đặc biệt là do sự xuất hiện của Fe trong cấu trúc của biochar. Các vật liệu composite của sắt và với các vật liệu cacbon cũng có giá trị pzc 6 ÷ 8. Điều này là do giá trị pzc của tinh thể sắt oxit đã là 7,6 đã làm tăng thay đổi bề mặt của vật liệu [4]. Tuy nhiên, vật liệu biochar được biến tính sau bởi sắt cho giá trị pzc cao hơn là có thể là do sự có mặt của Fe nhiều hơn trong mạng lưới cấu trúc của biochar so với việc biochar được biến tính bởi sắt trước khi sấy.



Hình 5: Đường đẳng điện của biochar và Fe-biochar

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng theo BET

Kết quả nghiên cứu diện tích bề mặt riêng của vật liệu BC và Fe-BC theo phương pháp BET cho thấy than sinh học từ vỏ trấu được biến tính oxit sắt từ có diện tích bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với than sinh học nguyên sinh (bảng 2). Diện tích bề mặt riêng của BC và Fe-BC lần lượt là 19,34 m²/g và 79,29 m²/g ở áp suất tương đối P/P₀ trong khoảng rộng (0,05- 1,0). Thể tích lỗ xốp tăng từ 0,08 lên 0,14 cc/g tuy nhiên đường kính lỗ trung bình giảm từ 1,91 nm xuống 1,17 nm.

Bảng 2: Đặc trưng cấu trúc của BC và Fe-BC

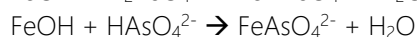
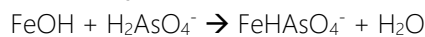
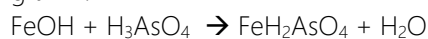
	BC	Fe2-BC
Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	19,34	79,29
Thể tích lỗ trống (cc/g)	0,08	0,14
Kích thước trung bình của lỗ (nm)	1,91	1,17

Trong quá trình nhiệt phân, các thành phần kém bền (mạch nhánh) trong xenlulo và hemi-xenlulozo bị phân hủy ở dạng các chất hữu cơ bay hơi dẫn tới sự giảm về khối lượng, vì vậy cấu trúc và tính chất của vật liệu Fe-BC có nhiều biến đổi, sự phân hủy của các thành phần kém bền để lại các lỗ hổng trên bề mặt, hình thành cấu trúc rỗng xốp, có bề mặt riêng lớn cho vật liệu Fe-BC. Đồng thời sự phân hủy này còn giúp hình thành nhiều nhóm chức năng trên bề mặt của vật liệu Fe-BC. Do đó, vật liệu Fe-BC sẽ có khả năng hấp phụ arsen tốt hơn.

Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu

Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ arsen

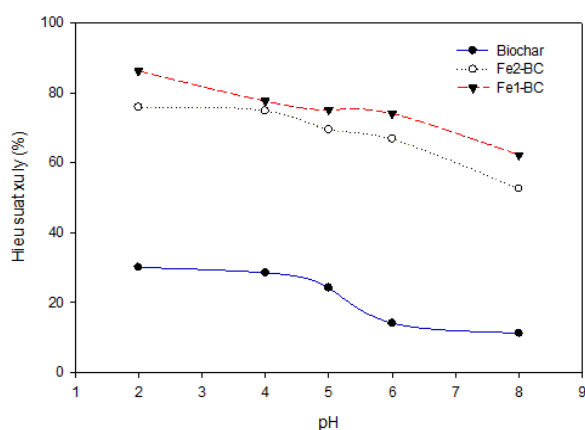
Theo các nghiên cứu thì As(V) tồn tại trong nước chủ yếu ở các dạng H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻, trong đó ở pH = 2-6 dạng tồn tại chủ yếu là H₂AsO₄⁻, pH = 7-10 tồn tại các dạng HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻ [5,6]. Các dạng tồn tại của As(V) được hấp phụ trên bề mặt của oxit/hidroxit sắt tạo thành các phức monodentat theo phương trình:



Hơn nữa, đẳng điện (pzc) của biochar và Fe-biochar nằm trong khoảng 5,44 ÷ 6,88 và khi pH dung dịch hấp phụ thấp hơn pH_{pzc}, bề mặt vật liệu tích điện dương thì quá trình hấp phụ thuận lợi đối với các anion. Trong khi đó As(V) chủ yếu tồn tại ở dạng anion nên giá trị pH hấp phụ tốt nhất với As(V) là trong môi trường pH < 5,4 đối với biochar và pH < 6,8 đối với Fe-biochar, đây cũng là môi trường thường thấy ở trong các nguồn nước bị ô nhiễm bởi arsen. Đây cũng là một ưu điểm của vật liệu Fe-biochar so với vật liệu biochar thông thường.

Kết quả thu được từ Hình 6 cho thấy, hiệu suất xử lý arsen tốt nhất của 2 loại vật liệu biến tính biochar bởi sắt cho hiệu suất xử lý cao nhất (86,3% và 75,9% cho Fe1-BC và Fe2-BC) ở pH < 6 và giảm mạnh khi pH > 6 (62,3 và 52,8% cho Fe1-BC và Fe2-BC). Trong khi đó, vật liệu biochar cho hiệu suất xử lý thấp hơn nhiều khi dung dịch có pH > 5. Từ các kết quả thu được cho thấy, khoảng pH 2-6 là thuận lợi cho việc hấp phụ

asen trong dung dịch của 2 loại vật liệu biến tính biochar bởi sắt.

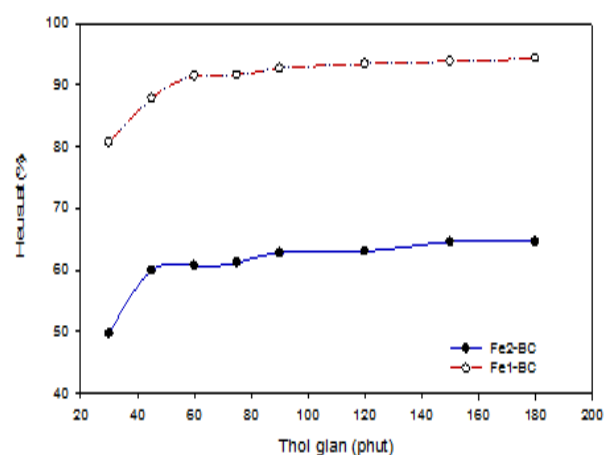


Hình 6: Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ arsen của vật liệu trong dung dịch As(V) 10ppm

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ arsen

Để đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ của các loại vật liệu Fe1-BC, Fe2-BC, nghiên cứu được tiến hành với dung dịch As(V) có nồng độ ban đầu $C_0 = 10$ ppm, pH = 4, với thời gian phản ứng 30 – 180 phút. Kết quả đánh giá hiệu suất hấp phụ được trình bày ở Hình 7. Theo kết quả phân tích Hình 7 cho thấy vậy thời gian hấp phụ càng lâu thì hiệu suất hấp phụ arsen càng tăng, hiệu suất hấp phụ arsen của vật liệu hấp phụ có xu hướng tăng và không đổi từ 90 phút trở đi đối với vật liệu Fe1-BC và khoảng 60 phút với vật liệu Fe2-BC (với hiệu suất đạt 62,8%). Sau 30 phút ban đầu nồng độ arsen giảm khá nhanh và hiệu suất đạt 80,7 %, đến 45 phút hiệu tăng lên 87,8% và đến 90 phút là 92,7% cho Fe1-BC, sau đó hiệu suất gần như không đổi và quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Tại thời điểm cân bằng, dung lượng hấp phụ cực đại của 2 loại vật liệu biochar là 16,15 và 23,57 mg/g vật liệu Fe2-BC và Fe1-BC. Sở dĩ vật liệu Fe1-BC cho hiệu quả xử lý arsen trong nước tốt hơn so với vật liệu Fe2-BC là do biochar sau khi được biến tính thì Fe đã được đưa vào sâu hơn trong mạng lưới tinh thể của biochar làm tăng cường khả năng hấp phụ của vật liệu Fe1-BC.

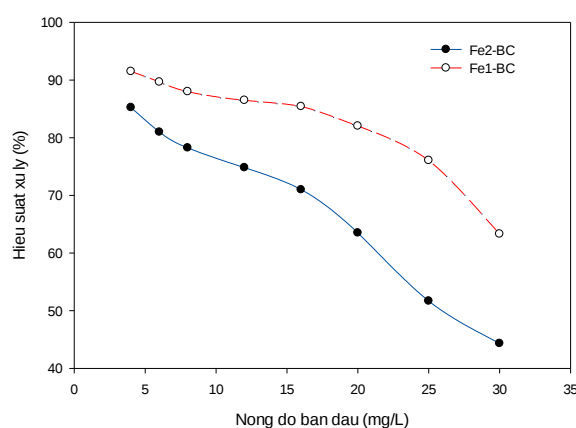
Có thể nói rằng quá trình hấp phụ xảy ra nhanh ở giai đoạn đầu (30-40 phút), các phần tử chất tan khuếch tán nhanh vào bề mặt hấp phụ, giai đoạn thứ hai tốc độ hấp phụ chậm lại cho đến khi đạt cân bằng. Sự thay đổi tốc độ hấp phụ có thể giải thích bằng sự tồn tại của các tâm hấp phụ trong giai đoạn đầu, sau đó bị bão hòa theo thời gian với các ion AsO_4^{3-} . Tại thời điểm cân bằng, toàn bộ các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ đã bị chiếm chỗ bởi chất bị hấp phụ, phản ứng hấp phụ/giải hấp phụ diễn ra thuận nghịch.



Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ arsen

Ảnh hưởng của nồng độ arsen ban đầu đến khả năng hấp phụ của biochar được thể hiện trong Hình 10. Kết quả thu được cho thấy khả năng hấp phụ arsen trên vật liệu Fe1-BC và Fe2-BC giảm từ 91,5 % và 85,3% đến 63,5 % và 44,3% khi tăng nồng độ arsen tăng từ 4 mg/L đến 30 mg/L. Điều này có thể giải thích như sau: khi nồng độ arsen trong dung dịch cao, đã xảy ra hiện tượng vật liệu biochar thiếu các tâm hoạt động để trao đổi với arsen trong dung dịch dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm. Khi nồng độ arsen trong dung dịch thấp, vật liệu biochar luôn còn nhiều các tâm hoạt động sẵn sàng trao đổi với anion AsO_4^{3-} có trong dung dịch dẫn đến hiệu suất hấp phụ tăng cao.



Hình 8: Ảnh hưởng của nồng độ

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ arsen của vật liệu theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được tính toán theo các công thức sau:

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được áp dụng theo phương trình:

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.026>

$$\frac{C_f}{q} = \frac{C_f}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (2)$$

trong đó: q là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g), $q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), C_f là nồng độ ion trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l), K_L là hằng số Langmuir.

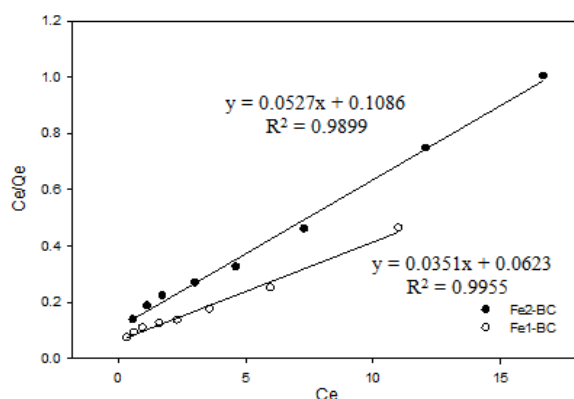
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich được áp dụng theo phương trình:

$$\log_e q = \log K_F + \frac{1}{N_F} \log C_f \quad (3)$$

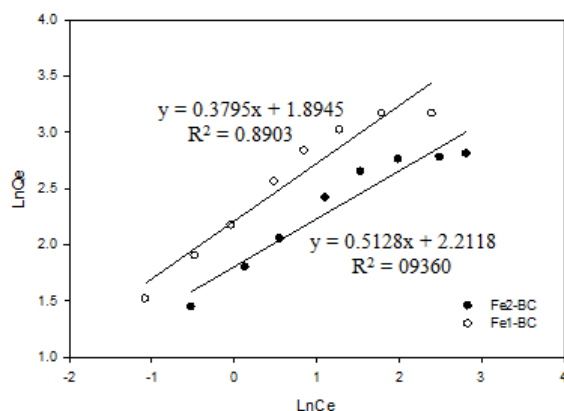
trong đó: q là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g), C_f là nồng độ ion trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l), K_F là hằng số Freundlich, N_F là thông số Freundlich.

Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của vật liệu biochar trước và sau biến tính được thể hiện ở Hình 9, 10 và bảng 1.

Từ đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion có thể nhận thấy hệ số tương quan R^2 của phương trình Langmuir (Fe2-BC: $R^2 = 0.9899$; Fe1-BC: $R^2 = 0.9955$) lớn hơn so với phương trình Freundlich (Fe2-BC: $R^2 = 0.8903$; Fe1-BC: $R^2 = 0.9360$). Điều này có thể cho thấy quá trình hấp phụ của ion As(V) trên cả 2 vật liệu phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir hơn mô hình Freundlich.



Hình 9: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 10: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Điều này chứng tỏ rằng các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu này tương đối đồng nhất và hiện tượng hấp phụ đơn lớp chiếm ưu thế hơn. Cơ chế của quá trình hấp phụ asen trong nước chính là hấp phụ hóa học và hấp phụ vật lý. Dung lượng hấp phụ cực đại ($q_{\max} = 1/a$, trong đó a là hệ số trong phương trình bậc nhất $y = ax + b$ của đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich) thu được là 18.96 và 28.49 mg/g cho vật liệu Fe2-BC và Fe1-BC.

Bảng 3: Các thông số của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

	Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2	$\ln K_F$	N_F	R^2
Fe2-BC	18.96	0.485	0.9899	1.8945	3.795	0.8903
Fe1-BC	28.49	0.563	0.9955	2.2118	5.128	0.9360

Hằng số Langmuir K_L và hằng số Freundlich K_F liên quan đến khả năng hấp phụ. Kết quả từ bảng 3, giá trị của K_L và K_F của vật liệu Fe2-BC nhỏ hơn so với vật liệu Fe1-BC cho thấy hiệu suất hấp phụ của Fe2-BC thấp hơn so với Fe1-BC là do số liệu thực nghiệm.

Bảng 4 đã đưa ra các so sánh khả năng hấp phụ asen của 2 loại vật liệu biến tính biochar với các loại vật liệu hấp phụ khác. Kết quả cho thấy cả 2 loại vật liệu đều cho khả năng xử lý asen trong nước khá cao và có thể được sử dụng để thay thế than hoạt tính trong khả năng xử lý nước thải có chứa asen.

Bảng 4: Khả năng hấp phụ Asen của các loại vật liệu khác nhau

Vật liệu hấp phụ	Khả năng xử lý (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Biochar	3.75	[1]
La(III) - Silica gel	8.58	[2]
Alumina	12.88	[3]
Y(III) – Alumina	14.45	[3]
Fe2-BC	18.96	Nghiên cứu này
Than hoạt tính	25	[4]
Fe1-BC	28.49	Nghiên cứu này
Hạt cellulose – FeOOH(BCF)	33.2	[5]
Than hoạt tính	34.46	[6]

Kết luận

Nghiên cứu đã thành công trong việc biến tính biochar được chế tạo từ vỏ trấu và bằng hỗn hợp $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Các kết quả khảo sát đặc trưng của vật liệu biochar (IR, EDX, SEM) cho thấy đã thành công trong việc đưa Fe lên trên vật liệu biochar biến tính.

Vật liệu cacbon biến tính (Fe-BC) có xuất hiện các hạt nhỏ bám trên bề mặt tạo sự phân tán tốt hơn. Vật liệu Fe-BC có bề mặt riêng lớn, hình thành nhiều nhóm chức năng trên bề mặt so với vật liệu không biến tính. Vì thế, vật liệu Fe-BC có khả năng hấp phụ asen tốt. Thông qua các quá trình khảo sát các yếu tố ảnh hưởng (pH, nồng độ ban đầu, thời gian phản ứng) đã chỉ ra rằng vật liệu Fe-biochar cho khả năng hấp phụ asen tốt nhất tại pH = 4 với thời gian cân bằng hấp phụ là 60-90 phút và dung lượng hấp phụ cực đại là 18,96 – 28,49 mg/g đối với Fe2-BC và Fe1-BC (tính theo phương trình Langmuir).

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2022-XDA-02.

Tài liệu tham khảo

1. Swagatika Tripathy, Sumanta Sahu, Raj Kishore Patel, *Chemistry Select* 7(10) (2022).
<https://doi.org/10.1002/slct.202103595>
2. Elnaz Koohzad, Dariush Jafari, Hossein Esmaeili, *ChemistrySelect* 4(42) (2019).
<https://doi.org/10.1002/slct.201903167>
3. Xiang Li, Yang Qin, Yan Jia, Yanyan Li, Yixuan Zhao, Yuwei Pan c, Jianhui Su, *Chemosphere* 274 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129766>
4. Elham Aboli, Dariush Jafari, Hossein Esmaeili, *Carbon Letters* 30(6) (2020).
<https://doi.org/10.1007/s42823-020-00141-1>
5. Seo-Young Y., Chang-Gu L., Jeong-Ann P., Jae-Hyun K., Song-Bae K., Sang-Hyup L., Jae-Woo C., *Chemical Engineering Journal* 236 (2014) 341-347.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>
6. Yannick Mamindy-Pajany, Charlotte Hurel, Nicolas Marmier, C.R. *Chimie* 12 (2008) 876-881.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.012>
7. Ramesh Chandra Sahu, Rajkishore Patel, Bankim Chandra Ray, J. *Hazard. Mater.*, 179 (2010) 1007-1013.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.105>