



Nghiên cứu sự hấp phụ Cd(II) trong dung dịch nước trên vật liệu than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân hỗ trợ vi sóng.

Study on the adsorption of Cd(II) in aqueous solution onto biochar materials synthesized from rice husk via microwave-assisted pyrolysis method

Huỳnh Thị Ngọc Linh^{1,4}, Nguyễn Ngọc An², Nguyễn Duy Khôi²,
Huỳnh Phương Thảo³, Trịnh Anh Đức⁴, Đinh Văn Phúc^{2,*}

¹ Sở Khoa học và Công nghệ Cần Thơ, Thành phố Cần Thơ

² Viện Khoa học Xã hội liên ngành, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

³ Khoa Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Đà Lạt

⁴ Trung tâm Đào tạo Hạt nhân, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam

* Email: dvphuc@ntt.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/05/2024

Accepted: 28/08/2024

Published: 30/06/2025

Keywords:

Rice husk; Biochar;

Microwave-assisted pyrolysis;

Cd(II) adsorption;

Isotherm models.

ABSTRACT

Biochar materials from rice husk were successfully synthesized using the microwave-assisted pyrolysis (MAP) method, and subsequently applied for the adsorption of Cd(II) ions in aqueous solution. The characteristics of the materials were analyzed using different methods. The factors influencing the adsorption process were investigated, including pH, time, concentration, and temperature. 03 isotherm models composed of: Langmuir, Freundlich, Sips models were utilized to study the isotherm properties of the adsorption process. The results demonstrate that the biochar material synthesized via the MAP method exhibits high porosity (surface area = 270 m²/g, with an average pore size of approximately 5.1 nm). This material is capable of adsorbing Cd(II) ions from aqueous solutions optimally at pH 5.0, with an adsorption equilibrium time of 180 mins. The maximum adsorption capacity calculated from the Langmuir model at 307 K is 6.22 mg/g.

Giới thiệu chung

Hiện nay, nhiệt phân dưới sự hỗ trợ vi sóng (Microwave-Assisted Pyrolysis, viết tắt là MAP) là một trong những phương pháp phổ biến được chọn lựa để tổng hợp vật liệu than sinh học vì có một số ưu điểm như: Thời gian nhiệt phân ngắn [1-3]; giữ được các nhóm chức phân cực có vai trò quan trọng trong hấp phụ kim loại nặng [4,5]. Than sinh học tổng hợp theo phương pháp này thường có diện tích bề mặt riêng

lớn hơn so với phương pháp nhiệt phân truyền thống, dẫn đến khả năng hấp phụ kim loại nặng trong nước tốt hơn.

Ô nhiễm nguồn nước do kim loại nặng dẫn đến nhiều vấn đề nghiêm trọng có liên quan đến sức khỏe con người và sinh vật [6,7]. Ví dụ, với nồng độ rất thấp (1 µg/L), ion Pb(II) có thể gây suy giảm trí nhớ trẻ em [7]. Trong khi đó, việc tiếp xúc và làm việc lâu dài trong môi trường có chứa Cr(VI), Ni(II), Cd(II) là nguyên nhân chính dẫn đến ung thư phổi, mũi, và da [10-14]. Trong

số các kim loại nói trên, Cd(II) là kim loại có hàm lượng cho phép trong nước uống nhỏ hơn 3 mg/L. Giá trị này đặc biệt thấp hơn so với một số kim loại khác theo WHO: As, Pb (10 mg/L); Cr (50 mg/L); Ni (70 mg/L); Cu (2000 mg/L) [8]. Điều này được lý giải bởi khả năng gây độc của Cd(II) có thể diễn ra ở nồng độ rất thấp. Nó có thể gây ra ngộ độc tức thì, gây nôn mửa, tổn thương gan, thận.

Cd(II) đã được nghiên cứu loại bỏ bằng một số phương pháp hóa lý như: Hấp phụ [9], hấp phụ kết hợp màng lọc nano [10], trao đổi ion [11], kết tủa [12], xúc tác quang hóa [13]. Trong đó, hấp phụ là một trong những phương pháp nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học vì những ưu điểm như: Đơn giản, chi phí thấp, hiệu quả cao, có thể triển khai ứng dụng thực tế.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tận dụng phụ phẩm vỏ trấu có nguồn gốc từ Đồng bằng Sông Cửu Long để tổng hợp vật liệu than sinh học, ứng dụng hấp phụ kim loại nặng Cd(II) trong dung dịch nước, hướng đến xử lý nước thải nhà máy trong điều kiện thực tế. Điểm mới của nghiên cứu thể hiện ở việc lựa chọn phương pháp MAP để tổng hợp nhanh, hiệu quả, cho diện tích bề mặt riêng cao hơn so với than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân truyền thống. Ngoài ra, chúng tôi sử dụng kết hợp 03 mô hình đẳng nhiệt gồm: Langmuir, Freundlich, Sips để đánh giá các tính chất đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

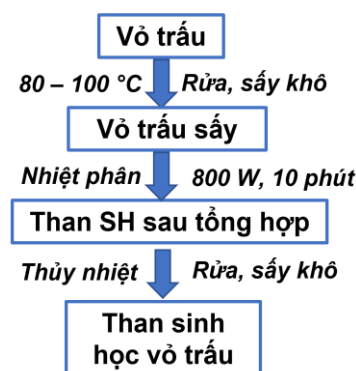
Hóa chất

Hóa chất: Muối $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, Merck); dung dịch chuẩn Cd(II) 1000 mg/L trong HNO_3 0,5 mol/L (Merck), HNO_3 (65 %, Merck); NaCl (99,8 %, Merck); NaOH dạng viên (99 %, Merck); nước cất hai lần.

Tổng hợp vật liệu than sinh học từ vỏ trấu bằng phương pháp nhiệt phân hỗ trợ bởi vi sóng (MAP)

Trong nghiên cứu này, trấu có nguồn gốc tại quận Ninh Kiều, Thành phố Cần Thơ. Trấu được thu hoạch cùng với hạt gạo, sau đó tiến hành xay xát để tách hạt khỏi phần vỏ trấu. Vỏ trấu được rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi nước rửa trong suốt, rồi sấy ở nhiệt độ 80 – 100 °C đến khi khối lượng vỏ trấu không đổi. Cân chính xác 2 gam vỏ trấu đã sấy khô cho vào chén sứ chuyên dụng dùng được cho lò vi sóng, sau đó đặt thật kín nắp rồi tiến hành nhiệt phân bằng lò vi sóng ở công suất 800 W trong thời gian 10 phút. Sau

khi để nguội về nhiệt độ phòng, sản phẩm tiếp tục được thủy nhiệt ở 180 °C trong 24 giờ với mục đích loại bỏ tạp chất, tăng diện tích bề mặt vật liệu. Sau khi thủy nhiệt và để nguội đến nhiệt độ phòng, vật liệu được rửa nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 100 °C rồi nghiền mịn thu được vật liệu than sinh học từ vỏ trấu. Lưu trữ vật liệu trong lọ đậy kín, sau đó cho vào bình hút ẩm để bảo quản. Quy trình tổng hợp vật liệu than sinh học từ vỏ trấu theo phương pháp nhiệt phân hỗ trợ vi sóng được thể hiện trong Sơ đồ 1.



Sơ đồ 1: Sơ đồ quy trình tổng hợp than sinh học vỏ trấu bằng phương pháp MAP

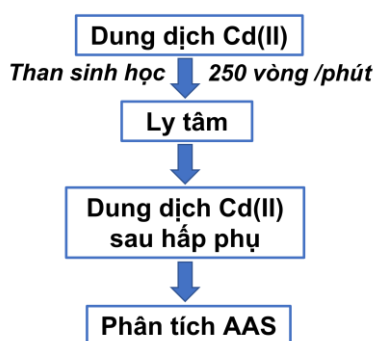
Phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu

Vật liệu trước khi phân tích được nghiền mịn, sấy khô / rút chân không gia nhiệt. Độ xốp của vật liệu được xác định thông qua phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N_2 được thực hiện ở 77 K trên thiết bị Tristar-3030 Micromeritics (Mỹ). Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy đo nhiễu xạ Shimadzu XRD-6000 (Nhật Bản) với lưới lọc Ni (0,2 mm) bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5401 \text{ \AA}$) hoạt động ở công suất 40 kV và cường độ dòng 40 mA (góc quét: 10–50 °; 0,02 °/s). Hình thái học bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), sử dụng thiết bị SEM Hitachi, S-4800, Tokyo (Nhật Bản), kết hợp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) để đánh giá thành phần hóa học của vật liệu. Các nhóm chức, các dao động đặc trưng được phân tích bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại (FTIR) trên máy PerkinElmer Frontier (Mỹ) ở số sóng 400–4000 cm^{-1} .

Hấp phụ Cd(II) trên vật liệu than sinh học từ vỏ trấu

Quá trình hấp phụ Cd(II) trên than sinh học vỏ trấu được thực hiện theo Sơ đồ 2. Cụ thể, đóng 50 mL dung dịch Cd(II) có nồng độ ban đầu là 50 mg/L vào bình thủy tinh dung tích 100 mL có chứa sẵn 0,1 than

sinh học rồi tiến hành hấp phụ theo phương pháp tĩnh trên máy lắc ổn nhiệt (JOTECH, Hàn Quốc). Quá trình hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ 307 K, tốc độ lắc mẫu 250 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, vật liệu được tách khỏi dung dịch bằng máy ly tâm (6000 vòng/phút trong 30 phút). Mẫu dung dịch được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS (ZA3300, Hitachi, Nhật Bản) để đánh giá khả năng hấp phụ. Khả năng hấp phụ Q_e (mg/g) và hiệu quả hấp phụ (% loại bỏ) được tính toán theo các công thức đã được sử dụng trong các công bố trước đó của nhóm nghiên cứu [14,15].



Sơ đồ 2: Sơ đồ quy trình hấp phụ Cd(II) trên than sinh học vỏ trấu

Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Để mô tả sự tương tác giữa Cd(II) và bề mặt than sinh học vỏ trấu cũng như sự phân bố của chúng giữa pha lỏng và rắn ở trạng thái cân bằng, có thể sử dụng một số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp. Trong nghiên cứu này, 03 mô hình lần lượt được sử dụng bao gồm: Langmuir, Freundlich, Sips. Mô hình Langmuir mô tả sự hấp phụ đơn lớp, trong khi mô hình Freundlich liên quan đến sự hấp phụ đa lớp. Tuy nhiên, cả hai mô hình bị giới hạn bởi nồng độ ban đầu của chất hấp phụ [16-18]. Mô hình Sips là sự kết hợp giữa mô hình Langmuir và Freundlich đã được sử dụng sau đó [16-18], tạo ra một biểu thức thể hiện giới hạn hữu hạn ở nồng độ đủ cao. Mô hình này thích hợp để dự đoán các hệ hấp phụ không đồng nhất và hấp phụ cục bộ mà không có sự tương tác giữa các chất hấp phụ với nhau [18]. Cụ thể như sau:

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir [19]

Mô hình Langmuir được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ Cd(II) bằng cách giả định sự hấp phụ đơn lớp xảy ra trên bề mặt đồng nhất mà không có bất kỳ sự tương tác nào giữa các chất bị hấp phụ. Hai thông số

chính là Q_m liên quan đến dung lượng hấp phụ đơn lớp và K_L là hằng số Langmuir được xác định dựa trên dạng phi tuyến của phương trình đẳng nhiệt Langmuir (1) như sau:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e},$$

Trong đó, q_e (mg/g) là lượng Cd(II) bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ trong khi C_e (mg/L) là nồng độ Cd(II) còn lại trong dung dịch.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich [16]

Mô hình Freundlich được sử dụng để ước tính khả năng hấp phụ Cd(II) bằng giả thuyết quá trình hấp phụ là đa lớp, xảy ra trên bề mặt không đồng nhất và có tương tác giữa các chất hấp phụ. Hai thông số chính K_F ($L \cdot g^{-1}$) và n tương ứng với hằng số Freundlich và tính không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ, được ước tính bằng cách sử dụng dạng phi tuyến của phương trình đẳng nhiệt Freundlich (2) như sau:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}.$$

Mô hình đẳng nhiệt Sips [16]

Mô hình này được đề xuất để mô tả các hệ hấp phụ không đồng nhất và khắc phục sự giới hạn về việc tăng nồng độ chất bị hấp phụ trong mô hình Freundlich. Mô hình này có dạng như sau (3):

$$q_e = \frac{Q_s C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha_s C_e^{\beta_s}},$$

Trong đó α_s ($L \cdot mg^{-1}$) và β_s lần lượt là hằng số đẳng nhiệt Sips và số mũ, trong khi Q_s là hằng số Sips. Mô hình Sips trở thành mô Freundlich khi nồng độ chất bị hấp phụ thấp, trong khi nó trở thành mô hình Langmuir ở vùng nồng độ chất bị hấp phụ cao.

Mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2

Mô hình động học bậc 1 (4) và bậc 2 (5) có dạng như sau:

$$Q_t = Q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t})$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot Q_e \cdot t}$$

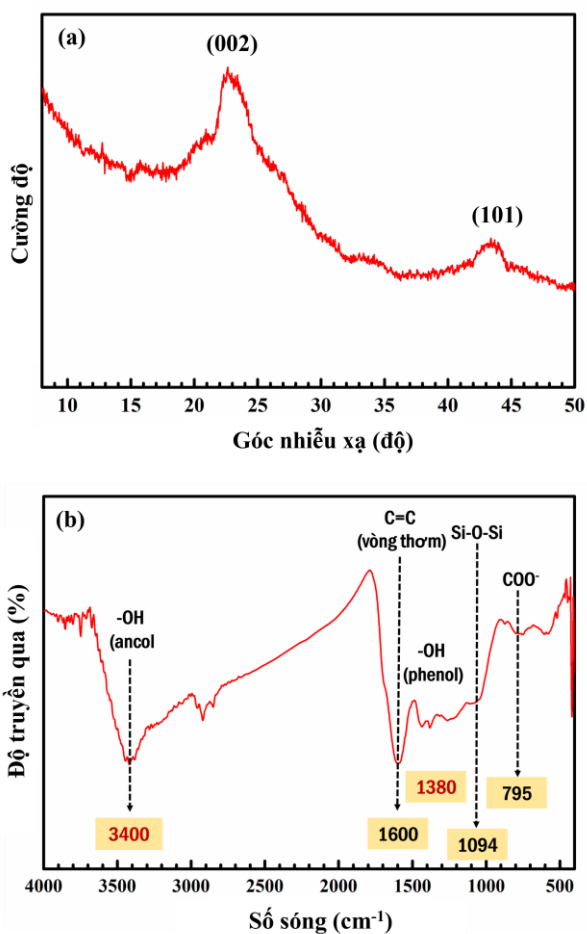
Trong đó Q_e ($mg \cdot g^{-1}$) và Q_t ($mg \cdot g^{-1}$) lần lượt là lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng và lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm bất kỳ, trong khi k_1 và k_2 là hằng số hấp phụ.

Kết quả và thảo luận

Các đặc trưng hóa lý của than sinh học vỏ trấu

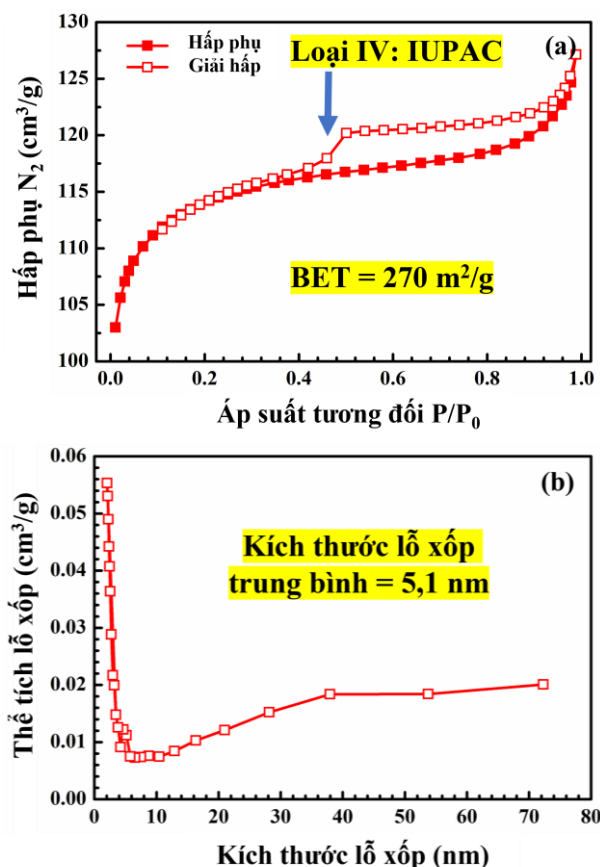
Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng một số phương pháp phân tích như: XRD, BET-BJH, SEM-EDX, FT-IR để xác định các đặc trưng hóa lý của vật liệu tổng hợp được.

Kết quả XRD và FTIR được trình bày trong Hình 1. Theo Hình 1a, đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc vô định hình và cấu trúc dạng than chì của vật liệu thể hiện qua đỉnh nhiễu xạ mở rộng từ 23 – 25° và 41 – 42°. Kết quả này phù hợp với công bố của các tác giả khác [20-22].



Hình 1: Giải đồ XRD (a) và phổ FTIR (d) của than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp MAP

Phổ hồng ngoại trình bày trong Hình 1b cho thấy có một số nhóm chức, dao động đặc trưng trong than sinh học vỏ trấu tổng hợp theo phương pháp MAP gồm : nhóm OH (ancol, phenol) lần lượt ở số sóng 3400 cm⁻¹ và 1380 cm⁻¹ [23]; nhóm COO⁻ ở 795 cm⁻¹ [24]; các liên kết C=C vòng thơm ở 1600 cm⁻¹ [25,26]; và Si-O-Si ở 1094 cm⁻¹ [25,27].

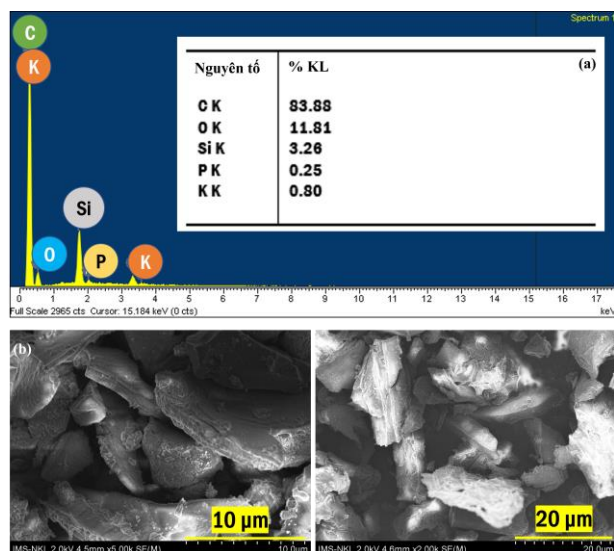


Hình 2: Đường đẳng nhiệt – hấp phụ N₂ ở 77 K (a) và đồ thị phân bố kích thước lỗ xốp (b) của than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp MAP.

Hình 2a cho thấy đường đẳng nhiệt – hấp phụ giải hấp N₂ của than sinh học vỏ trấu thuộc loại IV theo IUPAC, đây là đặc trưng của vật liệu lỗ xốp trung bình, với kích thước lỗ xốp phân bố từ 2 – 50 nm [28-30]. Nhận định này là phù hợp kết quả của chúng tôi vì Hình 2b cho thấy kích thước lỗ xốp trung bình của than sinh học vỏ trấu là 5,1 nm tính theo phương pháp BJH. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của than sinh học vỏ trấu tổng hợp theo phương pháp MAP trong nghiên cứu này đạt 270 m²/g, cao hơn so với kết quả của D. Sahoo và cộng sự (190 m²/g) [31]; L. A. Kuo và cộng sự (172 m²/g) [32] khi sử dụng phương pháp nhiệt phân truyền thống. Như vậy rõ ràng nhiệt phân dưới sự hỗ trợ vi sóng có thể tăng diện tích bề mặt của vật liệu, nhằm hỗ trợ cho khả năng hấp phụ chất ô nhiễm.

Phổ EDX (Hình 3a) cho thấy trong thành phần than sinh học vỏ trấu ngoài C còn có chứa các nguyên tố như Si, P, K. Ảnh SEM (Hình 3b) cho thấy bề mặt than sinh học vỏ trấu nhám, gồ ghề, và ở dạng từng mảng xốp [33]. Như vậy, dựa trên các kết quả phân tích XRD, FTIR, BET-BJH, và SEM-EDX có thể kết luận đã tổng hợp thành công vật liệu than sinh học từ vỏ trấu bằng phương pháp nhiệt phân hỗ trợ vi sóng. So với một số

tài liệu tham khảo thấy rằng hàm lượng cacbon (C) tăng đáng kể trong khi oxy (O) giảm đáng kể khi chuyển từ vỏ trấu sang than sinh học [34,35]. Cụ thể, %C và %O trong vỏ trấu và than sinh học lần lượt là 43,5% và 83,9% (C); 35,2% và 11,8%. Điều đó cho thấy đã có sự phân hủy hợp chất hữu cơ và chuyển hóa thành than sinh học từ vỏ trấu.



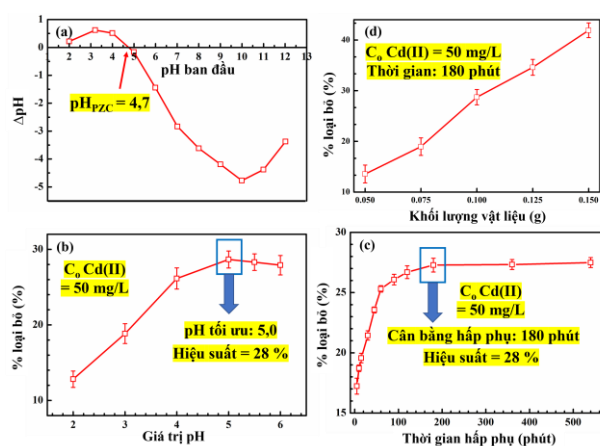
Hình 3: Phổ EDX (a) ảnh SEM ở các độ phân giải khác nhau (b) của than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp MAP.

Ảnh hưởng của pH và thời gian tương tác đến quá trình hấp phụ Cd(II)

pH là một trong những yếu tố quyết định đến khả năng hấp phụ Cd(II) trên vật liệu than sinh học vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến điện tích bề mặt than sinh học. Trong nghiên cứu này, pH dung dịch Cd(II) đã được khảo sát từ 2 – 6. Khi pH dung dịch Cd(II) nhỏ hơn giá trị pH_{PZC} là 4,7 (Hình 4a), bề mặt than sinh học tích điện dương dẫn đến cản trở sự hấp phụ ion dương. Ngược lại, khi pH dung dịch Cd(II) lớn hơn 4,7, bề mặt than sinh học tích điện âm, dẫn đến tăng khả năng hấp phụ ion dương tăng. Có thể quan sát thấy rất rõ trong Hình 4b khả năng hấp phụ Cd(II) tăng dần khi giá trị pH tăng từ 2 lên 5 và khả năng hấp phụ tốt nhất ở pH 5,0. Khi tiếp tục tăng pH lên 5,5 – 6,0, khả năng hấp phụ Cd(II) giảm nhẹ. Điều này có thể do sự tạo thành kết tủa $Cd(OH)^+$ trong dung dịch. Khuynh hướng này tương tự khuynh hướng đã xảy ra trong nghiên cứu của một số tác giả khác [36].

Hình 4c trình bày ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Cd(II) trên vật liệu than sinh học vỏ trấu. Có thể thấy rằng, Cd(II) bị hấp phụ nhanh chóng bởi than sinh học vỏ trấu trong 5 phút đầu tiên, quá trình

hấp phụ tiếp tục tăng nhanh đến khoảng 60 phút rồi sau đó tiếp tục tăng chậm đến khoảng 180 phút. Sau 180 phút, hiệu suất hấp phụ gần như không thay đổi cho đến 540 phút. Điều đó cho thấy quá trình hấp phụ đã đạt cân bằng ở 180 phút. Như vậy, cũng giống như đa số các nghiên cứu về hấp phụ kim loại nặng trên than sinh học, sự hấp phụ Cd(II) trên than sinh học vỏ trấu xảy ra theo 3 giai đoạn cơ bản: Hấp phụ nhanh chóng, hấp phụ chậm, và cân bằng hấp phụ [37].



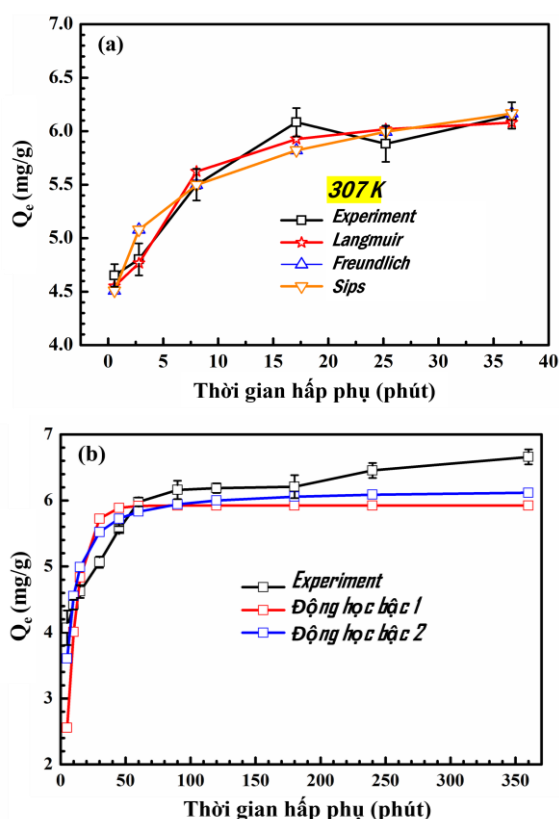
Hình 4: Đồ thị pH_{PZC} (a) và ảnh hưởng của pH (b); thời gian (c) đến sự hấp phụ Cd(II) trên than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp MAP.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Cd(II)

Khối lượng vật liệu là một trong những thông số cần được tối ưu vì nó đóng góp vào hiệu quả kinh tế của quá trình hấp phụ. Để nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu, một loạt thí nghiệm được thực hiện với sự thay đổi khối lượng ở giá trị pH tối ưu và nồng độ Cd(II) không đổi. Kết quả cho thấy khi tăng dần khối lượng vật liệu từ 0,05 g đến 0,15 g, khả năng loại bỏ Cd(II) tăng dần từ khoảng 13% đến 42% ở nồng độ Cd(II) ban đầu là 50 ppm, pH 5,0 (Hình 4d). Điều này được lý giải bởi khi tăng dần khối lượng vật liệu trong trường hợp giữ nguyên thể tích dung dịch (m/V tăng), một lượng lớn tâm hấp phụ sẵn có dễ dàng hấp phụ Cd(II) trong dung dịch, do đó khả năng hấp phụ tăng [38,39].

Nghiên cứu đẳng nhiệt và động học hấp phụ Cd(II)

Để mô tả các tương tác giữa ion Cd(II) và bề mặt than sinh học vỏ trấu cũng như sự phân bố giữa các pha lỏng và pha rắn ở trạng thái cân bằng, các mô hình khác nhau với các thông số đẳng nhiệt đã được sử dụng. Kết quả nghiên cứu 03 mô hình đẳng nhiệt hấp phụ bao gồm Langmuir, Freundlich, Sips được trình bày trong Hình 5 và Bảng 1.



Hình 5: Các mô hình đẳng nhiệt (a) và động học (b) hấp phụ Cd(II) trên vật liệu than sinh học vỏ trấu tại pH = 5,0; t = 180; T = 307 K.

Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ Cd(II) bởi vật liệu than sinh học vỏ trấu phụ thuộc vào nồng độ Cd(II) ban đầu. Ở các giá trị nồng độ Cd(II) thấp, dung lượng hấp phụ tăng nhiều và khi nồng độ Cd(II) đủ cao thì quá trình hấp phụ dần dần đạt đến trạng thái cân bằng. Điều này được giải thích bởi khi tăng dần nồng độ Cd(II) mà số tâm hấp phụ không đổi, các tâm này sẽ dần dần bị chiếm cho đến khi hết, từ đó quá trình hấp phụ đạt cân bằng [40,41].

Tính toán từ các mô hình đẳng nhiệt cho thấy thứ tự phù hợp của các mô hình với dữ liệu thực nghiệm lần lượt là: Langmuir > Sips > Freundlich. Mô hình Langmuir cho giá trị R^2 lớn nhất và các giá trị RMSE và χ^2 là nhỏ nhất. Giá trị β_s tính được từ mô hình Sips là 0,075 (< 1), nên có thể dự đoán than sinh học từ vỏ trấu là vật liệu hấp phụ có bề mặt không đồng nhất [16]. Dung lượng hấp phụ Cd(II) cực đại trên vật liệu than sinh học từ vỏ trấu tổng hợp theo phương pháp nhiệt phân hỗ trợ vi sóng là 6,67 mg/g. Giá trị này cao hơn so với than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân truyền thống được công bố bởi J. Xiang và cộng sự là 6,36 mg/g [42]. Giá trị này cũng cao hơn so với than sinh học tổng hợp từ vỏ xoài theo phương pháp nhiệt phân truyền thống với dung

lượng hấp phụ cực đại là 5,08 mg/g [43], và vỏ dứa là 1,28 mg/g [44]. Điều đó cho thấy than sinh học từ vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp MAP có tiềm năng ứng dụng để hấp phụ Cd(II) trong dung dịch nước so với than sinh học từ một số sinh khối khác tổng hợp theo phương pháp nhiệt phân truyền thống. Tuy nhiên, nếu so sánh với kim loại Pb(II) hoặc Cr(VI) thì khả năng hấp phụ Cd(II) của than vỏ trấu nói chung và một số than sinh học khác đều khá thấp. Điều này được lý giải bởi ảnh hưởng của bán kính ion của Cd(II) lớn hơn nhiều so với Pb(II). Ngoài ra, trong nghiên cứu này, giá trị pH_{PZC} của than sinh học tổng hợp từ vỏ trấu theo phương pháp microwave khoảng 4,7. Để hấp phụ thuận lợi Cd(II) theo tương tác tĩnh điện thì pH dung dịch cần lớn hơn giá trị này. Tuy nhiên, khi pH từ 5,0 trở lên có sự tạo thành phức hydroxo và kết tủa hydroxit, do đó khả năng hấp phụ Cd(II) của than sinh học vỏ trấu khá thấp mặc dù chúng có độ xốp cao, cũng như các nhóm chức trên bề mặt vật liệu.

Bảng 1: Các tham số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Cd(II) trên than vỏ trấu ở nhiệt độ 307 K

Mô hình đẳng nhiệt	Tham số	
Sips	Q_s (L.g ⁻¹)	4,699
	α_s (L.mg ⁻¹)	0
	β_s	0,075
	R^2	0,9154
	RMSE	0,1725
Langmuir	χ^2	0,0338
	K_L (L.mg ⁻¹)	1,1691
	Q_m (mg.g ⁻¹)	6,22
	R^2	0,9476
	RMSE	0,127
Freundlich	χ^2	0,997
	n	13,26
	K_F [(mg/g).(L/mg) ^{1/n}]	4,70
	R^2	0,9121
	RMSE	0,189
Mô hình động học	χ^2	0,03
	C_0 (mg/L)	47,2467
	$q_{e(Exp)}$ (mg.g ⁻¹)	6,66
	$q_{e(Cal)}$ (mg.g ⁻¹)	5,92
	k_1 (min ⁻¹)	0,113
Động học biểu kiến bậc 1	R^2	0,6837
	RMSE	0,260
	χ^2	0,162
	$q_{e(Cal)}$ (mg.g ⁻¹)	6,18
	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,045
Động học biểu kiến bậc 2	R^2	0,9435
	RMSE	0,247
	χ^2	0,153

Bên cạnh đó, để hiểu được các thông tin cơ bản của quá trình hấp phụ, thiết kế và tối ưu hóa, dữ liệu thực nghiệm đã được phân tích bằng việc sử dụng hai mô hình động học gồm: Động học biểu kiến bậc 1, động học biểu kiến bậc 2. Đồ thị của những mô hình này được trình bày trong Hình 5b, và các thông số tính toán được từ phương trình dạng phi tuyến tính của chúng được trình bày trong Bảng 1. Có thể thấy rằng mô hình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp hơn với dữ liệu thực nghiệm bởi vì giá trị R^2 lớn nhất (0.9435) và các giá trị RMSE (0.247); χ^2 (0.153) thấp nhất.

Kết luận

Vật liệu than sinh học từ vỏ trấu tổng hợp theo phương pháp MAP có diện tích bề mặt $270 \text{ m}^2/\text{g}$, lớn hơn so với tổng hợp theo phương pháp nhiệt phân truyền thống. Dung lượng hấp phụ Cd(II) đạt $6,67 \text{ mg/g}$, cao hơn so với cùng loại vật liệu than trấu tổng hợp theo phương pháp nhiệt phân truyền thống, cũng như than sinh học tổng hợp từ một số nguồn sinh khối khác (vỏ xoài, vỏ dừa). Điều đó cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu than sinh học vỏ trấu tổng hợp bằng phương pháp MAP trong xử lý ô nhiễm nguồn nước do kim loại nặng Cd(II) nói riêng. Theo kết quả thực nghiệm, dung lượng hấp phụ được xác định là $6,67 \text{ mg/g}$ ở điều kiện pH 5,0, $C_0 \text{ Cd(II)} = 50 \text{ mg/L}$ và $t = 180$ phút.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Sở Khoa học và Công nghệ Cần thơ trong khuôn khổ đề tài hợp đồng số: 41/HĐ-SKHCN. Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại học Nguyễn Tất Thành đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. R. Wahi, N.F.Q.a. Zuhaidi, Y. Yusof, J. Jamel, D. Kanakaraju, Z. Ngaini, *Biomass and Bioenergy* 107 (2017) 411. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.007>
2. S.S. Lam, R.K. Liew, C.K. Cheng, H.A. Chase, *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177 (2015) 601. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.014>
3. S.Y. Foong, R.K. Liew, Y. Yang, Y.W. Cheng, P.N.Y. Yek, W.A. Wan Mahari, X.Y. Lee, C.S. Han, D.-V.N. Vo, Q. Van Le, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, C. Sonne, W. Peng, S.S. Lam, *Chemical Engineering Journal* 389 (2020) 124401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401>
4. J. Czarnocka, *Archiwum Motoryzacji* 67(1) (2015) 11-21. <http://www.aaejournal.com/The-use-of-microwave-pyrolysis-for-biomass-processing,99364,0,2.html>
5. G. Chao, Y. Liu, X. Tan, S. Wang, G. Zeng, B. Zheng, T. Li, Z. Jiang, L. Wei, *RSC Adv* 5 (2015) 35107. <https://doi.org/10.1039/C5RA04416B>
6. H.R. Mian, S. Haydar, G. Hussain, *Water SA* 44 (2018) 399.
7. R.L. Canfield, C.R. Henderson, D.A. Cory-Slechta, C. Cox, T.A. Jusko, B.P. Lanphear, 348 (2003) 1517. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa022848>
8. F. Fernandez-Luqueno, F. Lopez-Valdez, P. Gamero-Melo, S. Luna-Suarez, E.N. Aguilera-Gonzalez, A.I. Martínez, M. García-Guillermo, G. Hernandez-Martinez, R. Herrera-Mendoza, M.A. Álvarez-Garza, *African Journal of Environmental Science Technology* 7 (2013) 567. <https://doi.org/10.5897/AJEST12.197>
9. V.P. Dinh, T.D. Xuan, N.Q. Hung, T.T. Luu, T.T. Do, T.D. Nguyen, V.D. Nguyen, T.T.K. Anh, N.Q. Tran, *Environ Sci Pollut Res Int* 28 (2021) 63504. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10176-6>
10. B. Al-Rashdi, C. Somerfield, N. Hilal, *Separation & Purification Reviews* 40 (2011) 209. <https://doi.org/10.1080/15422119.2011.558165>
11. M. Naushad, A. Mittal, M. Rathore, V. Gupta, *Desalination and Water Treatment* 54 (2015) 2883. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.904823>
12. F.T. da Conceição, M.S.G. da Silva, A.A. Menegário, M.L.P. Antunes, G.R.B. Navarro, A.M. Fernandes, C. Dorea, R.B. Moruzzi, *Environmental Advances* 4 (2021) 100056. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100056>
13. V. Kumar, R.K. Wanchoo, A.P. Toor, *Reaction Chemistry & Engineering* 6 (2021) 1677. <https://doi.org/10.1039/D1RE00149C>
14. N.-A. Nguyen, D.-K. Nguyen, V.-P. Dinh, B.-N. Duong, L. Ton-That, N.T. Hung, T.-H. Ho, *Environmental Monitoring and Assessment* 195 (2023) 1530. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-12153-1>
15. V.-P. Dinh, D.-K. Nguyen, T.-T. Luu, Q.-H. Nguyen, L.A. Tuyen, D.D. Phong, H.A.T. Kiet, T.-H. Ho, T.T.P. Nguyen, T.D. Xuan, P.T. Hue, N.T.N. Hue, *Materials Chemistry and Physics* 285 (2022) 126105. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126105>
16. K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
17. M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, *Journal of Hazardous Materials* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
18. R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, *Korean Journal of Chemical Engineering* 32 (2015) 787. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>
19. I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
20. R. Azargohar, A.K. Dalai, in: J.D. McMillan, W.S. Adney, J.R. Mielenz, K.T. Klasson (Eds.), *Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Humana Press, Totowa, NJ, (2006) 762-773. <https://doi.org/10.1007/978-1-59745-268-7>
21. R.S. Gabhi, D.W. Kirk, C.Q. Jia, *Carbon* 116 (2017) 435. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.069>
22. M. Keiluweit, P.S. Nico, M.G. Johnson, M. Kleber, *Environmental Science & Technology* 44 (2010) 1247. <https://doi.org/10.1021/es9031419>

23. G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, 2004.
24. T.-Y. Jiang, J. Jiang, R.-K. Xu, Z. Li, *Chemosphere* 89 (2012) 249. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.028>
25. J. Zhang, J. Shao, Q. Jin, Z. Li, X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, H. Chen, *Fuel* 252 (2019) 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.096>
26. S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer Science & Business Media, 2006.
27. J. Zou, Y. Dai, X. Wang, Z. Ren, C. Tian, K. Pan, S. Li, M. Abuobaidah, H. Fu, *Bioresource Technology* 142 (2013) 209. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.064>
28. L.M. Ferreira, R.R. de Melo, A.S. Pimenta, T.K.B. de Azevedo, C.B. de Souza, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2020) 1181. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00660-x>
29. K.V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K.A. Ramisetty, A.A. Stewart, C.A. Howard, D.J.L. Brett, F. Rodriguez-Reinoso, *Journal of Materials Chemistry A* 7 (2019) 10104. <https://doi.org/10.1039/c9ta00287a>
30. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
31. D. Sahoo, N. Remya, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2022) 3447. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00914-8>
32. L.-A. Kuo, W.-T. Tsai, R.-Y. Yang, J.-H. Tsai, 11 (2023) 3119. <https://doi.org/10.3390/pr11113119>.
33. D. Singh Karam, P. Nagabovanalli, K. Sundara Rajoo, C. Fauziah Ishak, A. Abdu, Z. Rosli, F. Melissa Muharam, D. Zulperi, *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 21 (2022) 149. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2021.07.005>
34. A. Simonov, T. Mishenko, N. Yazykov, V. Parmon, *Chemistry for Sustainable Development* 1 (2003) 277-284.
35. V.V. Korobochkin, N. Tu, N. Hieu, *IOP conference series: earth and environmental science*. IOP Publishing, 43 (2016) 012066. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/43/1/012066>
36. V.-P. Dinh, T.D. Xuan, N.Q. Hung, T.-T. Luu, T.-T.-T. Do, T.D. Nguyen, V.-D. Nguyen, T.T.K. Anh, N.Q. Tran, *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021) 63504. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10176-6>
37. B. Li, L. Yang, C.-q. Wang, Q.-p. Zhang, Q.-c. Liu, Y.-d. Li, R. Xiao, *Chemosphere* 175 (2017) 332. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.061>
38. Y. Zeng, Y. Lin, M. Ma, H. Chen, *Environmental Science and Pollution Research* 31 (2024) 16642. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32308-y>
39. Z. Li, R. Niu, J. Yu, L. Yu, D. Cao, *Environmental Science and Pollution Research* 31 (2024) 6543. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31664-5>
40. Y. Chen, B. Wang, J. Xin, P. Sun, D. Wu, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 164 (2018) 440. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.024>
41. L. Zhou, Y. Liu, S. Liu, Y. Yin, G. Zeng, X. Tan, X. Hu, X. Hu, L. Jiang, Y. Ding, S. Liu, X. Huang, *Bioresource Technology* 218 (2016) 351. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.102>
42. J. Xiang, Q. Lin, S. Cheng, J. Guo, X. Yao, Q. Liu, G. Yin, D. Liu, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 14032. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1594-1>
43. L. Zhang, Y. Ren, Y. Xue, Z. Cui, Q. Wei, C. Han, J. He, *RSC Advances* 10 (2020) 35878. <https://doi.org/10.1039/D0RA06586B>
44. J. Komkiene, E. Baltreinaite, *International Journal of Environmental Science and Technology* 13 (2016) 471. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0873-3>